

**Zur Wasserstoffüberspannung
an Silber und Silber - Gold - Legierungen**

Florian Mansfeld

1967

Zur Wasserstoffüberspannung an Silber und Silber-

Gold-Legierungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Florian Mansfeld

aus

Leipzig

1966

Zur Wasserstoffüberspannung an Silber und Silber-

Gold-Legierungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Florian Mansfeld

aus

Leipzig

1966



1. Berichterstatter: Priv.Doiz.Dr.K.Goßner

2. Berichterstatter: Prof.Dr.G.-M.Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 25.1.1967

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Georg-Maria Schwab danke ich herzlich für die Überlassung des Arbeitsplatzes und förderndes Interesse.

Mein Dank gilt insbesondere auch Herrn Privat-Dozent Dr. Konrad Goßner, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für wertvolle Hinweise sowie meinen Kollegen Diplom-Physiker Ulrich Freyer und Claus-Peter Hodum für viele anregende Diskussionen.

Dank schulde ich auch der Max-Buchner-Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung in den Jahren 1965 bzw. 1966 sowie der "Kommission für elektronisches Rechnen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften" für die Möglichkeit, den Elektronenrechner TR 4 zu benutzen.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
A) Einleitung	1
B) Kinetik der Wasserstoffabscheidung	5
C) Experimenteller Teil	11
I) Apparatur und Meßmethode	11
a) Schab- und Elektrolyseapparatur	11
b) Herstellung der Elektroden	12
c) Ausgangsstoffe für die Versuche	13
d) Schaltung	14
e) Wahl des Meßbereiches und Durchführung der Messungen	16
II) Diskussion der Meßfehler	20
III) Auswertung der Strom-Spannungs-Kurven	22
IV) Untersuchungen zur Anwendung der Schabmethode bezüglich des hier vorliegenden Versuchssystems	26
a) Der Einfluß des Schabens auf die Überspannungsparameter	26
1) Einfluß der Schabfrequenz in niedrigen Stromdichtebereichen	27
2) Schabkurven-Ruhekurven	29
b) Weitere Untersuchungen des Schabvorganges mit Hilfe des Oszillographen	32
1) Effektiv- und Ruhewerte der Überspannung	32
2) Untersuchung des Umkehrpunktes der Schabcharakteristik	36
V) Meßergebnisse	41
a) Vorversuche	41
1) Zeitabhängigkeit der Überspannung	41
2) Besondere Vorversuche an Silber	42
b) pH-Abhängigkeit der Überspannung an Silber	48
1) Reine Schwefelsäure	48
2) Reine Salzsäure	53

c) pH-Abhängigkeit der Überspannung an Silber, Gold und Silber-Gold-Legierungen unter Zusatz von Leitsalz	58
d) Temperaturabhängigkeit der Überspannung am System Silber-Gold	63
D) Diskussion der Ergebnisse	73
I) } -Potential und pH-Abhängigkeit der Überspannung	73
a) Messungen in reinen Säurelösungen	73
b) Messungen in verdünnten Lösungen unter Zusatz von Fremdelektrolyt	79
II) Versuch der Deutung der Strom-Spannungskurve für Silber	84
III) Kontaktchemische Auswertung der Meßergebnisse für das System Silber-Gold	87
a) Ermittlung der experimentellen Aktivierungsenergien nach verschiedenen Definitionen; Bestimmung der experimentellen Häufigkeitsfaktoren	87
b) Zusammenhang der experimentellen Aktivierungsenergie und des experimentellen Häufigkeitsfaktors mit den entsprechenden wahren Größen (vgl.(4))	98
c) Diskussion der Häufigkeitsfaktoren	105
d) Deutung des Verlaufs der Überspannung am System Silber-Gold	109
IV) Vergleich der Ergebnisse unserer Messungen mit denen anderer Autoren	112
E) Zusammenfassung	115
F) Literaturverzeichnis	119

A) Einleitung

I.

Die grundlegenden Gesetze und Vorstellungen über die Elektrodenkinetik wurden an der Wasserstoffelektrode von TAFEL (1), ERDEY-GRUZ und VOLMER (2), FRUMKIN (3) und anderen entwickelt. Dabei ergab sich, daß gerade die Wasserstoffelektrode ein besonders kompliziertes Beispiel ist, worin wohl auch der Grund für die verhältnismäßig langsame Entwicklung der Elektrodenkinetik liegt. Außerdem ergaben sich große experimentelle Schwierigkeiten; die Messungen waren sehr schwer reproduzierbar, was bekanntlich ein Merkmal aller Kontaktreaktionen ist - und als solche kann man die Wasserstoffabscheidung ansehen (vgl. z.B. (4)). Die Reproduzierbarkeit von Überspannungsmessungen wurde etwas besser, als von LEWINA und SARINSKY (5) die Methode der Vor-elektrolyse zur Entfernung störender reduzierbarer Spurensbstanzen eingeführt wurde, die von BOCKRIS (6) übernommen und verfeinert wurde. Sie wird seitdem weitgehend angewandt. Trotzdem wurde keine grundlegende Besserung erzielt, was schon daraus ersichtlich wird, daß an einem bestimmten Metall von verschiedenen Autoren sehr verschiedene, einander teils widersprechende Ergebnisse gefunden wurden (z.B. an Gold).

Zu einer wirklichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Überspannungsmessungen kam es erst, als von GOSSNER (4,7) ein Verfahren gefunden wurde, das eine vollständige Reproduzierbarkeit der Versuche gewährleistet. Nach diesem "Schabverfahren" sind die in dieser Arbeit geschilderten Versuche ausgeführt.

II.

Die Messungen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, sind Teile eines umfangreichen Arbeitsprogrammes, innerhalb dessen von GOSSNER und Mitarbeitern die Wasserstoffüberspannung und ihr Zusammenhang mit den stofflichen Eigenschaften von Kontakten aus verwandten Metallen und Legierungen untersucht werden. Bei der Aufstellung dieses Programmes war die Überlegung maßgebend, daß am ehesten dann eindeutige Zusammenhänge dieser Art erkannt werden können, wenn sich die Vergleichssysteme in möglichst wenig Parametern unterscheiden.

In diesem Rahmen wurden bis jetzt die α -Phasen der Hume-Rothery-Legierungen von Gold (4,8) und Kupfer (4,9) untersucht. Hierbei können unter Beibehaltung der Grundstruktur der Ausgangsmetalle die elektronischen Eigenschaften variiert werden. Nach SCHWAB (10) hat der "elektronische Faktor" eine besondere Bedeutung in der Katalyse. Die Messungen an obigen Legierungen ergaben, daß er auch das Überspannungsverhalten beeinflusst. Des weiteren sollen Systeme homologer Substanzen unter-

sucht werden, deren Vertreter gleichartig sind und daher auch ein gleichartiges Verhalten zeigen sollten. Bis jetzt wurden die Metalle Gold (4,8) und Kupfer (4,9) sowie das System Kupfer-Gold (11,45) untersucht. In der vorliegenden Arbeit sollte mit dem System Silber-Gold ein weiteres System homogener Legierungen homologer Metalle untersucht werden. Die Überspannung sollte dabei bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, da es möglich ist, daß ein gleichartiges Überspannungsverhalten durch einen Kompensationseffekt vorgetäuscht wird (4,8), wenn man Messungen bei nur einer Temperatur durchführt.

Eine weitere Schwierigkeit beim Vergleich der Ergebnisse verschiedener Autoren liegt in der oft fehlerhaften Korrelation von Überspannungsbefunden mit den katalytischen Eigenschaften der Kontakte. Ein Zusammenhang zwischen der Wasserstoffüberspannung und der katalytischen Wirksamkeit der Metalle war schon von BONHOEFFER (12) vermutet worden; dieser Gedanke wurde dann von HORIUTI und POLANYI (13) sowie von RUETSCHI und DELAHAY (14) weiter verfolgt. Bei der theoretischen Auswertung von Überspannungsmessungen wird jedoch häufig übersehen, daß experimentelle Aktivierungsenergien noch nicht die kontaktchemisch maßgeblichen wahren Aktivierungsenergien sind und daß sie auch noch keine eindeutigen Aussagen über die Adsorptionsenergien des atomaren Wasserstoffs erlauben. Eine genaue Diskussion

dieser Zusammenhänge findet sich in (4).

III.

An Kupfer und Gold wurden die pH-Abhängigkeit und der Salzeffekt bereits eingehend untersucht (4,8). Dies geschah erstens, weil das Verhalten der Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt prinzipiell interessierte, zweitens weil bei nicht verschwindendem } -Potential mit einem mehr oder weniger großen Beitrag zur Aktivierungsenergie gerechnet werden muß. Diese Untersuchungen sollten in der vorliegenden Arbeit auch noch für das Silber durchgeführt werden, zumal BOCKRIS und CONWAY (16) von einem recht ungewöhnlichem Verhalten der Überspannung an diesem Metall in Salzsäure berichten: demnach soll die Überspannung bei 1n Salzsäure ein Minimum haben. Dieses Ergebnis läßt sich nicht mit der allgemein anerkannten Theorie von FRUMKIN (17) vereinbaren, mit der unsere Messungen der pH-Abhängigkeit der Überspannung an den dem Silber homologen Metallen Kupfer und Gold ausgezeichnet übereinstimmen. Durch vergleichende Messungen in Salz- und Schwefelsäure sollte ferner geprüft werden, ob das von BOCKRIS und CONWAY gefundene anomale Verhalten des Silbers vielleicht durch einen speziellen Einfluß der Chloridionen hervorgerufen wurde.

B) Kinetik der Wasserstoffüberspannung

Die für stärker saure Medien und nicht zu hohe Stromdichten allein maßgebende Bruttoreaktion der kathodischen Wasserstoffabscheidung



H_{aq}^{+} = Hydroniumion

$\text{e}^{-} (\text{M})$ = Elektron aus Kathodenmetall M

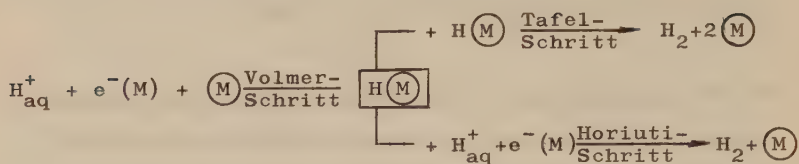
kann in folgende Teilvorgänge zerlegt werden:

- 1) Transport der hydratisierten Protonen zur Phasengrenze Elektrolyt/Metall,
- 2) Entladung der Hydroniumionen und Bildung von H_2 ,
- 3) Desorption des gebildeten molekularen Wasserstoffs von der Metalloberfläche in die Lösung,
- 4) Abtransport der Wasserstoffmolekeln.

Die Transportschritte 1) und 4) haben unter geeigneten Versuchsbedingungen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der hier betrachteten Reaktion, ebenso brauchen die Zwischenstufen des molekular adsorbierten Wasserstoffs nicht betrachtet werden.

Für die Entladung der Hydroniumionen werden folgende

Elementarschritte diskutiert: (vgl. z.B. (4))



H^+_{aq} = Hydroniumion

$\text{e}^-(\text{M})$ = Elektron aus dem Kathodenmetall M

$\textcircled{\text{M}}$ = Freie Adsorptionsstelle des Kathodenmetalls M

$\text{H} \textcircled{\text{M}}$ = Am Kathodenmetall M adsorbiertes Wasserstoffatom

Es wird zunächst ein Proton an einer nicht mit H-Atomen besetzten Stelle der wirksamen Elektrodenfläche unter Bildung eines adsorbierten Wasserstoffatoms entladen (Volmer-Reaktion). Die Bildung des molekularen Wasserstoffs erfolgt dann entweder durch Rekombination zweier adsorbierter H-Atome (Tafel-Reaktion) oder durch Entladung eines weiteren Protons an einer mit einem H-Atom besetzten Stelle der wirksamen Elektrodenoberfläche (Horiuti-Reaktion).

Tafel- und Horiuti-Reaktion sind Parallel-Reaktionen, von denen die eine meist wesentlich schneller verläuft als die andere und somit allein den Reaktionsweg bestimmt. Man unterscheidet so den Volmer-Tafel-Mechanismus und den Volmer-Horiuti-Mechanismus. Innerhalb eines dieser Reaktionsmechanismen verläuft im allgemeinen

einer der beiden Folgeschritte wesentlich langsamer als der andere und bestimmt so die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Teilreaktionen resultiert im Grunde genommen stets aus zwei gegeläufigen Prozessen, einem anodischen und einem kathodischen, deren Geschwindigkeiten V_{anod} bzw. V_{kath} am Gleichgewichtspotential gleich sind. Bei genügend hoher Polarisierung kann man aber erreichen, daß die Geschwindigkeit in der einen Reaktionsrichtung sehr klein wird und zwar gilt unabhängig vom Reaktionsmechanismus:

$$\frac{V_{\text{kath}}}{V_{\text{anod}}} \approx \exp \left(- \frac{F\eta}{RT} \right) \quad \begin{array}{l} F = \text{Faraday-Konstante} \\ R = \text{Gas-Konstante} \\ T = \text{abs. Temperatur} \end{array}$$

wobei η das sich bei Stromfluß einstellende Potential bezogen auf seinen Gleichgewichtswert bedeutet. Ist η negativer als $-\frac{2RT}{F} \cdot 2,3$, dann ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in anodischer und kathodischer Richtung kleiner als 1:100.

Die Geschwindigkeitsgleichungen für die kathodischen Teilreaktionen der drei möglichen Schritte lauten:

$$v_v = k_v \underline{a}_{H^+} (1 - \Theta) \exp \left(- \frac{\Delta G_v^*}{RT} \right)$$

$$v_T = k_T \Theta^2 \exp \left(- \frac{\Delta G_T^*}{RT} \right)$$

$$v_H = k_H \underline{a}_{H^+} \Theta \exp \left(- \frac{\Delta G_H^*}{RT} \right)$$

wobei v_v , v_T , v_H die Reaktionsgeschwindigkeiten, k_v , k_T , k_H Konstanten der Reaktionen und ΔG_v^* , ΔG_T^* , ΔG_H^* die freien Aktivierungsenthalpien der Volmer-, Tafel- und Horiuti-Reaktion sind. a_{H^+} ist die Wasserstoffionenaktivität an der Doppelschichtgrenze, θ bezeichnet den Besetzungsgrad der auf der Kathodenoberfläche vorhandenen Adsorptionsstellen mit atomaren Wasserstoff. Beim Übergang von Ladungsträgern über die Phasengrenze Metall/Elektrolyt ist zu berücksichtigen, daß die Aktivierungsenthalpien durch die Potentialdifferenz Kathode/Elektrolyt ξ modifiziert werden, und zwar ergibt sich, wie hier ohne Ableitung angegeben werden soll (s. z.B. (4)):

$$\Delta G^*(\xi) = \Delta G^* + \alpha F \xi$$

wobei α der sogenannte Durchtrittsfaktor ist. Diese Potentialabhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie kann auch zu einer Potentialabhängigkeit des Bedeckungsgrades θ führen. Berechnet man diesen Bedeckungsgrad für den jeweils betrachteten Gesamtmechanismus aus der Stationaritätsbedingung und setzt ihn in die oben angegebenen Geschwindigkeitsgleichungen ein, dann erhält man für die in elektrischen Maßeinheiten ausgedrückte Reaktionsgeschwindigkeit j :

$$j = 2 F v_i = k_i' \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_i F}{RT} \xi\right) a_{H^+}$$

wobei i = "Volmer" bzw. "Horiuti".*) j ist die Stromdichte

*) Zur Definition der Grenzschichtparameter ξ und a_{H^+} s.S. 74.

(Strom pro Flächeneinheit).

Ersetzt man das Potential $\underline{\xi}$ durch die Meßvariable, die Überspannung η , die die Abweichung des Absolutpotentials bei Stromfluß $\underline{\xi}(j)$ vom Gleichgewichtspotential $\bar{\xi}(0)$ darstellt:

$$\eta(j) \equiv \underline{\xi}(j) - \bar{\xi}(0) + \zeta = \xi(j) - \bar{\xi}(0)$$

und logarithmiert obige Gleichung,^{*)} dann erhält man die Stromspannungs-Beziehung in der Gestalt der TAFEL-Gleichung:

$$\eta = a - b \cdot \log j$$

Der Tafelparameter a (= Überspannung bei $j = 1 \text{ A/cm}^2$) ist charakteristisch für das untersuchte Elektrodenmaterial; er setzt sich aus der Tafelsteigung b und der Größe $\log j_0$ zusammen:

$$a = b \cdot \log j_0$$

Die Größe $\log j_0$ wird im Experiment durch Interpolation der gemessenen Tafel-Geraden auf den Überspannungswert Null gewonnen und soll deshalb "effektive Austauschstromdichte" (4) genannt werden, da sie sich strenggenommen auf die Verhältnisse im Meßbereich und nicht auf die beim Gleichgewichtspotential bezieht.

Der Wert der Tafel-Steigung b erlaubt gewisse Aussagen über den vorliegenden Reaktionsmechanismus, wie aus Tabelle I zu ersehen ist. In Tabelle I sind außerdem die Bedeckungsgrade θ angegeben, wie sie sich aus den Stationaritätsbedingungen für die verschiedenen Reak-

*) (ζ = Zeta potential)

tionsmechanismen ergeben (vgl. z.B. (4)). Die in den theoretischen Ausdrücken für die Tafel-Steigungen b auftretenden Durchtrittsfaktoren α haben einen Wert von ungefähr $\alpha = 0,5$ und sind im allgemeinen in weiten Grenzen potentialunabhängig.

Tabelle I

Tafelsteigung b , Mechanismus und geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der kathodischen Wasserstoffabscheidung.

$b/_{2,3}$	Mechanismus	geschw.best. Schritt	Θ
$\frac{RT}{2F}$	Volmer-Tafel	Tafel	$0 < \Theta(\eta, a_{H^+}) < 1$
(∞)	Volmer-Tafel	Tafel	$\rightarrow 1$ Grenzstrom)
$\frac{RT}{\alpha F}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Volmer-Tafel} \\ \text{Volmer-Horiuti} \\ \text{Volmer-Horiuti} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Volmer} \\ \text{Volmer} \\ \text{Horiuti} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 < \Theta(\eta, a_{H^+}) < 1 \\ \rightarrow 0 \\ \rightarrow 1 \end{array} \right.$
$\frac{RT}{(1+\alpha)F}$	Volmer-Horiuti	Horiuti	$0 < \Theta(\eta, a_{H^+}) < 1$

C) Experimenteller Teil

I) Apparatur und Meßmethode

a) Schab- und Elektrolyseapparatur

Die Messungen, über die in dieser Arbeit berichtet werden soll, wurden nach der von GOSSNER (4,7) für die reproduzierbare Überspannungsmessung eingeführten Schabmethode vorgenommen. Das Prinzip dieser Methode besteht in der ständigen Erneuerung der Elektrodenfläche durch Schaben derselben mit einem scharfkantigen Rubin. Der mit Araldit in eine Plexiglashülse eingekittete Rubinschaber wird dabei von einem Elektromotor mit Exzenter gleichmäßig auf und ab bewegt; die Versuchselektrode, die sich in einer Halterung befindet, die in allen drei Raumrichtungen bewegt werden kann, wird mit Metallfedern gegen den Schaber gedrückt.

Die hier verwendete Apparatur entspricht in ihren wesentlichen Zügen der schon mehrmals beschriebenen (8,9, 11). Da unsere Messungen unter Ausschluß von Sauerstoff, der in niedrigen Stromdichtebereichen eine depolarisierende Wirkung ausübt, vorgenommen werden sollten, wurde eine geschlossene Reaktionszelle verwendet, die in (18) näher beschrieben ist. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Wasserbad, das durch einen Thermostaten (Haake Thermostat FS) auf konstanter Versuchstemperatur gehalten werden konnte.

Die Messungen fanden in der abgeschlossenen Zelle unter Wasserstoffatmosphäre statt; auch der Elektrolyt war mit Wasserstoff gesättigt. Zur Sättigung der Säure wurde im allgemeinen 12 - 24 Stunden ein mäßiger Wasserstoffstrom in einem Dreihalskolben durch Fritten durch die Säure geperlt. Die Säure wurde unter Wasserstoff bis zum Versuchsbeginn aufbewahrt, sie konnte unter Wasserstoffdruck in das Reaktionsgefäß gedrückt werden.

b) Herstellung der Elektroden

Etwa 2 cm lange Legierungsdrähte wurden, nachdem sie 48 Stunden bei 480°C in Wasserstoffatmosphäre getempert worden waren, an Kupferdrähte angelötet, die als Zuleitung für den elektrischen Strom dienten. Diese Kathodendrähte wurden kurz mit analysenreiner 1m-Schwefelsäure zur Entfernung von Oxydschichten, anschließend mit organischen Lösungsmitteln zur Entfernung von anhaftendem Fett (z.B. Lötfett) und schließlich mit dest. Wasser abgespült. Sie wurden sodann mitsamt der Lötstelle in Plexiglashülsen, die eine Bohrung hatten, eingekittet. Als Kitt diente Araldit von der Firma Isarchemie. Die Haftung des Araldits an dem Kathodendraht war so gut, daß mit Sicherheit nur der durch schräges Anfeilen der Plexiglashülsen freigelegte elliptische Querschnitt des Drahtes als wirksame Elektrodenoberfläche auftrat. Die freien geometrischen Elektrodenflächen wurden jeweils mit einem Metallmikroskop der Firma Reichert sehr genau

ausgemessen. Die Elektroden hatten im allgemeinen geometrische Oberflächen von 0,4 bis 0,5 mm².

c) Ausgangsstoffe für die Versuche

Elektrolytlösungen waren Schwefelsäure bzw. Salzsäure verschiedener Konzentrationen. Die verschiedenen Lösungen wurden von uns aus den konzentrierten Säuren, (Riedel, p.A.) und destilliertem Wasser hergestellt. Die genaue Molarität wurde durch Titration festgestellt, bisweilen wurde sie auch durch Leitfähigkeitsmessungen überprüft. Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Meßbrücke der Firma Philips und eine Leitfähigkeitsmeßzelle mit hoher Zellkonstante (9,5 cm⁻¹) der Firma WTW, Weilheim verwendet.

Das von uns verwendete Ammonium- und Kaliumsulfat war analysenrein (Merck, p.A.).

Wasserstoff. Zum Betrieb der Wasserstoffelektrode, zur Spülung der Kathoden und zum Sättigen des Elektrolyten stand nachgereinigter Elektrolytwasserstoff der Firma Linde zur Verfügung.

Material für die Kathoden. Die von uns untersuchten Elektroden des Systems Silber-Gold wurden von der Firma Heraeus hergestellt. Sie wurden uns in Form von Drähten geliefert, deren Durchmesser ca. 0,50 mm betrug. Die Ausgangsmetalle hatten einen Reinheitsgrad von mindestens 99,99%. Die Zusammensetzung der verschiedenen Proben des Legierungssystems unterschied sich jeweils um 10 Atom-% Gold.

d) Schaltung

Das Potential der Versuchselektrode wurde in Bezug auf eine am Stromtransport nicht beteiligte Vergleichselektrode bestimmt, wobei Strom- und Potentialmeßkreis weitgehend getrennt waren. Abb. 1 zeigt das Prinzip der verwendeten galvanostatischen Schaltung, durch die gewährleistet wurde, daß der Strom bei Schwankungen der Spannung, wie sie beim Schabvorgang auftreten, konstant blieb. Durch den hohen Widerstand R_0 von $10\text{ k}\Omega$ im Stromkreis wurde erreicht, daß Spannungsschwankungen nur sehr kleine Stromschwankungen bedingten.

Die für die Elektrolyse benötigte Gleichspannung wurde mit Hilfe des variablen Spannungsteilers R_1 von der konstanten Gleichspannung des Stromversorgungsgerätes G (Gossen Konstanter 0,5 - 15 Volt; max. 4 Amp.) abgezweigt. Die so erhaltene Spannung war bei unseren Versuchen lastunabhängig. Der in der Elektrolysezelle zwischen der Anode A und der Kathode K fließende Strom wurde mit dem Meßgerät Am (Hewlett & Packard DC-vacuum-tube-voltmeter 412 A) gemessen. Die Bestimmung der Wasserstoffüberspannung zwischen der Kathode und einer Wasserstoffvergleichselektrode VE erfolgte mit dem Röhrenvoltmeter RV (Knick Gleichspannungsmillivoltmeter Type mV 21). Der Eingangswiderstand des Röhrenvoltmeters war größer als $5 \cdot 10^7$ Ohm, somit war die Belastung der Elektroden durch den Meßvorgang vernachlässigbar klein. Zur Unterdrückung von Einstreuungen waren alle Schalt-

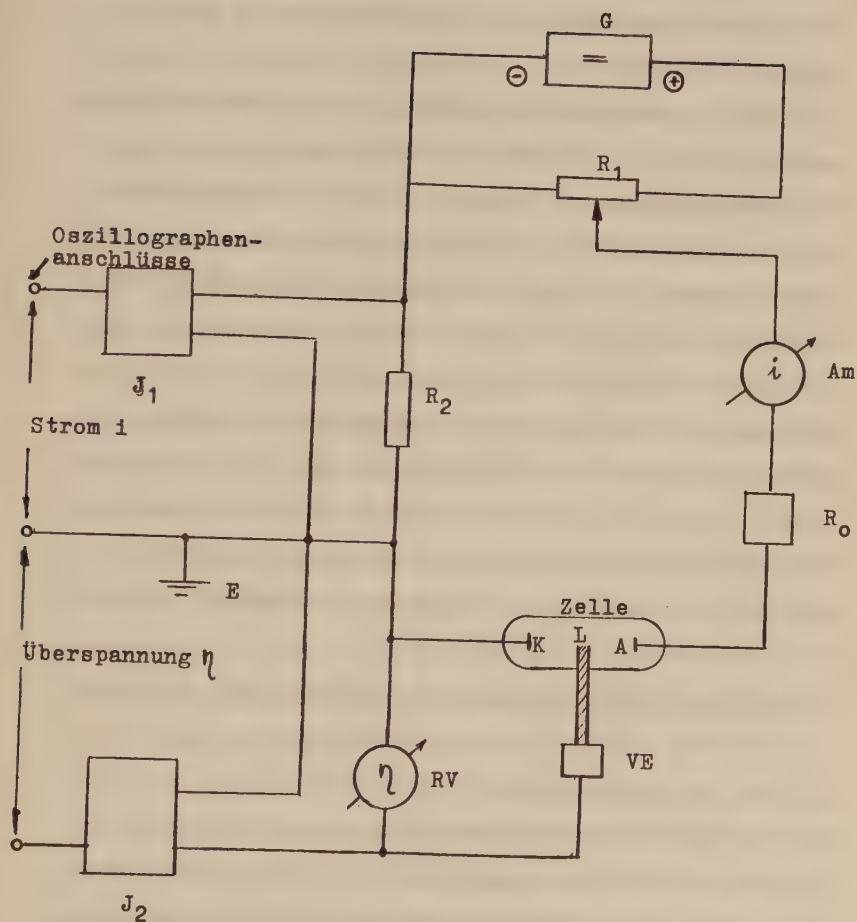


Abb. 1 Prinzipschaltung zur kathodischen Überspannungsmessung.

elemente in einem geerdeten Metallkasten untergebracht. Alle Zuleitungen waren abgeschirmte Koaxialkabel. Sämtliche Abschirmungen und die Kathode waren an eine Erdleitung angeschlossen.

Zur oszillographischen Betrachtung des Strom- und Überspannungsverhaltens wurde die Überspannung direkt an den einen Eingang des verwendeten Zweistrahl-Oszillographen (Textronix Type 502) gelegt. Das Verhalten des Stromes konnte mit Hilfe der an dem Widerstand R_2 abfallenden Spannung, die an den zweiten Eingang des Oszillographen gelegt wurde, beobachtet werden. Zur Unterdrückung der durch den Schabvorgang hervorgerufenen Schwankungen der Überspannung (bzw. des Stromes in dem Gebiet, in dem die Güte der galvanostatischen Schaltung nicht mehr ausreichte) konnten Integrationsglieder J_i vor die Eingänge des Oszillographen geschaltet werden.

e) Wahl des Meßbereiches und Durchführung der Messungen

1) Wahl des Meßbereiches

Der Stromdichtebereich, innerhalb dessen Tafelgeraden zu erwarten sind, ist nach oben wegen der Hemmung von Transportvorgängen bei hohen Stromdichten und nach unten wegen der Aufladung der Doppelschicht, die bei niedrigen Stromdichten anscheinend eine längere Zeit beansprucht, begrenzt.

Die Hemmung von Transportvorgängen bei hohen Stromdich-

ten ist abhängig von der Konzentration des Elektrolyten. In einigen Sonderversuchen an Gold ergab sich, daß in 0,01m- und 0,1 m-Schwefelsäure bei höheren Stromdichten eine grenzstromähnliche Erscheinung auftritt, die sich mit abnehmender Konzentration der Säure zu kleineren Stromdichten verschiebt. Von BARNARTT (19) wurde abgeschätzt, daß die Verfälschung der Überspannungswerte für die reine Durchtrittsreaktion durch Überlagerung von Konzentrationspolarisationsanteilen (= Diffusions- und Reaktionspolarisation) kleiner als 3% ist bei Stromdichten $j \leq 0,12 \cdot c_{H^+} \cdot A/cm^2$, wobei c_{H^+} die Konzentration des Elektrolyten ist. Bei unserer sehr genauen Auswertung der Strom-Spannungs-Kurven am System Silber-Gold ergab sich, daß in 1m-Schwefelsäure für alle Kathoden bis zu einer Stromdichte von $1 A/cm^2$ Tafelgeraden erhalten wurden; bei höheren Stromdichten trat die schon erwähnte Abweichung zu höheren (negativeren) Überspannungswerten auf. Diese konzentrationsabhängige Grenze ist bei der Aufführung der Ergebnisse unserer Messungen der pH-Abhängigkeit der Überspannung stets angegeben. Beim Schabvorgang wird bei jedem Überstreichen der Elektrodenfläche die elektrische Doppelschicht zerstört und muß wieder aufgebaut werden. Es zeigte sich in den vorliegenden Versuchen, daß bei kleinen Stromdichten die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schabvorgängen kürzer war als die zur vollständigen Aufladung benötigte, was zur Folge hatte, daß die Überspannung nicht ganz

ihren stationären Wert erreichte. Es wurden also zu kleine Überspannungswerte abgelesen, was zu einer Abweichung von der Tafel-Geraden führte. Diese wurde mit kleiner werdender Stromdichte immer stärker. Eine Erniedrigung der Schabfrequenz bringt keine Verbesserung, wie in Abschnitt IVa1 gezeigt werden wird.

Da wir an den Abweichungen von der Tafelgeraden in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und vom Kathodenmetall interessiert waren, wurde der Beginn dieser Abweichungen jeweils mitgemessen. Für das System Silber-Gold in 1m-Schwefelsäure lag der Meßbereich zwischen 10^{-3} A/cm^2 und 3 A/cm^2 , bei den Messungen der pH-Abhängigkeit an Silber war er in verdünnten Lösungen nicht viel größer als die in den Tab. IV, VII und VIII angegebenen Auswertungsbereiche.

2) Durchführung der Messungen

Die Überspannung wurde jeweils gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen, die im gleichen Elektrolyten wie die Versuchselektrode sich außerhalb des eigentlichen Versuchsgefäßes befand, mit dem sie durch eine Luggin-Kapillare verbunden war. Die Wasserstoffelektrode befand sich bei allen Messungen auf Zimmertemperatur, was bei der Auswertung der Messungen der Temperaturabhängigkeit der Überspannung berücksichtigt wurde (s. (4)). Das Potential der Wasserstoffelektrode

wurde vor jedem Versuch mit dem einer gesättigten Kalomelelektrode verglichen, es erwies sich als sehr konstant.

Vor Beginn der Messungen wurde die zu untersuchende Elektrode durch Feilen der Oberfläche mit feinen Querrillen versehen. Aus dem vollständigen Verschwinden dieser Querrillen und dem Auftreten von Längsrillen durch das Schaben konnte geschlossen werden, daß die ganze Oberfläche der Elektrode gut geschabt war. Dies konnte mit dem Metallmikroskop sehr gut beobachtet werden.

Die an den Elektrolysestromkreis angeschlossene Kathode wurde, nachdem sie mit destilliertem Wasser abgespült worden war, in die Elektrolysezelle gebracht. Die Zelle wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und dann mit Wasserstoff gefüllt. Nachdem der Elektrolyt unter Wasserstoffdruck aus dem Vorratsgefäß in die Zelle gedrückt worden war, wurde bei der höchsten zu untersuchenden Stromdichte mit dem Schaben begonnen. Sobald die Überspannung bei dieser Stromdichte konstant war, wurde sie abgelesen. Die Stromdichte wurde danach in Schritten von jeweils einer Zehnteldekade bis zum niedrigsten Wert gesenkt und dann in gleichen Schritten wieder bis zum Ausgangspunkt gesteigert, wobei die sich jeweils einstellenden Überspannungswerte notiert wurden. In fast allen Fällen stimmten die in beiden Richtungen gemessenen Überspannungswerte bis auf ± 2 mV überein. War dies nicht der Fall oder blieben die Überspannungswerte bei

konstanter Stromdichte nicht über längere Zeit konstant, dann war meistens der Schabvorgang nicht fehlerfrei ausgeführt worden. Solche Versuche wurden verworfen. Bei den meisten Messungen wurden während der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven auch die Änderungen der "Schabcharakteristik" im Oszillographen beobachtet. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird in Abschnitt C IV berichtet.

II) Diskussion der Meßfehler

Fehler bei der Bestimmung der Elektrodenfläche

Die Kathodenoberflächen hatten die Form von Ellipsen. Die Achsen dieser Ellipsen konnten mit dem Metallmikroskop auf etwa 1% genau gemessen werden. Dies ergibt unter der Annahme, daß ideale Ellipsen vorlagen, einen relativen Flächenfehler von 2%. Durch Abweichen von der idealen Ellipsenform erhöht sich dieser Fehler um etwa 3%. Da die Oberfläche f bei der Berechnung der Stromdichte in die Tafelgleichung eingeht, ergibt sich für konstanten Strom:

$$|\Delta \eta_f| = b \Delta \log j = b \Delta \log \frac{1}{f} = b \log \left(1 + \frac{\Delta f}{f} \right)$$

Mit einem b -Wert von ungefähr 120 mV ergibt sich für

$$\Delta \eta_f:$$

$$\Delta \eta_f = 120 \cdot \log 1,05 = \pm 2,4 \text{ mV.}$$

Der Fehler in der Berechnung der geometrischen Oberfläche ergibt also einen Fehler in der Überspannung von rund ± 2 mV. Dies gilt für die geometrischen Oberflächen. Die wahren Oberflächen können um den Faktor 2 - 3 größer sein. Eine genaue Bestimmung dieses Rauigkeitsfaktors ist nicht möglich. Da wir jedoch vergleichende Messungen unter gleichen Versuchsbedingungen ausführen, wobei auch gleiche Rauigkeitsverhältnisse vorliegen dürften, wurde bei der Berechnung von Stromdichten immer die geometrische Oberfläche zugrunde gelegt.

Ablesefehler bei Überspannungs- und Strommessung

Der Ablesefehler (Anzeigefehler des Meßgerätes und subjektiver Meßfehler) bei der Überspannungsmessung betrug etwa ± 2 mV. Der Elektrolysestrom konnte mit einer Genauigkeit von etwa 1% eingestellt werden.

Temperaturfehler

Der maximale Unterschied der Versuchstemperatur bei verschiedenen Messungen betrug 1°C . Die Versuchstemperatur war während einer Messung bis auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant. Dies ergibt einen maximalen Fehler von:

$$\Delta \eta_T = \frac{\partial \eta}{\partial T} \Delta T = \pm 2 \text{ mV}$$

wenn man den experimentellen Wert $\left| \frac{\partial \eta}{\partial T} \right| = 2 \text{ mV/Grad}$ zugrunde legt. (s. Tab. X)

Fehler, die auf der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffelektrode beruhen, konnten vernachlässigt werden.

Fehler durch Änderung der Molarität des Elektrolyten

Da beim Schabverfahren der Elektrolyt nur relativ kurze Zeit (max. 30 min.) und nur von kleinen Strömen durchflossen wird, mußte mit einer durch die Elektrolyse bedingten Änderung der Molarität nicht gerechnet werden.

Die durch die Herstellung des Elektrolyten hervorgerufenen Konzentrationsfehler sind vernachlässigbar klein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die von uns gemessenen Überspannungswerte mit einem maximalen Fehler von etwa ± 6 mV belastet sind, der durch Ables- und Temperaturfehler bedingt ist.

III) Auswertung der Strom-Spannungs-Kurven

Wie berichtet, lag unser Meßbereich bei Stromdichten, die größer als 10^{-3} A/cm² waren. In diesem Gebiet ist nun bereits mit einem beträchtlichen Ohm'schen Spannungsabfall im Elektrolyten zu rechnen, so daß die Ermittlung der Tafelsteigung b auf direktem graphischen Wege (Gerade durch Meßpunkte bei halblogarithmischer Darstellung) nicht mehr möglich ist. Diese Methode würde, wie hier nicht näher dargelegt werden soll, letzten Endes zu einer falschen Bestimmung der experimentellen Aktivierungsenergien führen.

Der Ohm'sche Spannungsabfall η_a wird meistens durch Verschiebung der Luggin-Kapillare in der Richtung zur Kathode und Extrapolation auf den Abstand Null, d.h. auf verschwindendes η_a bestimmt. Eigene Versuche ergaben eine Unabhängigkeit der gemessenen Überspannung vom Abstand Luggin-Kapillare - Elektrodenoberfläche. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß der Spannungsabfall in unmittelbarer Nähe der Elektrode erfolgt. Die Luggin-Kapillare konnte aber nicht unmittelbar an die Elektrode gebracht werden, da der Schaber dazwischen liegt. Der Ohm'sche Spannungsabfall muß in unseren Versuchen also rein rechnerisch eliminiert werden.

Dazu wurde der Ansatz gemacht, daß sich in den gemessenen Strom-Spannungs-Kurven zwei Spannungsanteile, nämlich der durch die Tafelgleichung beschriebene Anteil η_T und der Ohm'sche Spannungsabfall η_a , überlagern ("linearer Ansatz"):

$$\eta_{\text{exp}} = \eta_T + \eta_a = a - b \log j + Cj; \quad j_{\text{kath}} < 0.$$

C ist eine Widerstandskonstante mit der Dimension $\Omega \text{ cm}^2$. Seit einiger Zeit steht uns der Elektronenrechner TR 4 der "Kommission für Elektronisches Rechnen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften" zur Verfügung. Mittels eines Programmes, das von HODUM (11) für diesen Elektronenrechner erstellt worden ist, wurden die η_a mit obigem Ansatz eliminiert und die Parameter der Tafelgleichung nach der Methode der Ausgleichsrechnung berechnet. Wir gingen dabei so vor, daß die Strom-Spannungs-

Kurven in schrittweise vergrößerten Stromdichteintervallen ausgewertet wurden. Solange sich dabei die erhaltenen Parameter der Tafelgleichung nicht änderten, konnte angenommen werden, daß der Korrekturansatz und die Tafelgleichung galten. Ergaben sich bei der Variation des Auswertungsintervalles Änderungen der Tafelparameter, dann mußte angenommen werden, daß der Korrekturansatz oder die Tafelgleichung nicht mehr gültig waren. Auf diese Art und Weise konnte aber auch sehr genau der Beginn der Abweichung von der Tafelgeraden bei kleinen Stromdichten festgestellt werden. Systematische Abweichungen von der Tafelgleichung (und dem Korrekturansatz) konnten daran erkannt werden, daß die Differenzen zwischen dem gemessenen Überspannungswert (nach Abzug des Ohm'schen Spannungsabfalles) und dem durch Ausgleichsrechnung erhaltenen (der ja frei von einem Ohm'schen Spannungsabfall ist) im Auswertungsintervall nicht mehr statistisch waren. Sie hatten die Form einer S-Kurve, wenngleich die systematischen Abweichungen noch innerhalb des Meßfehlerintervalls lagen. Abb. 2 zeigt schematisch eine solche S-Kurve und eine Erklärung für ihr Entstehen.

Solche S-Kurven werden übrigens auch in Veröffentlichungen von BUTLER et al. (20,21) in Abbildungen gebracht, wobei die Autoren bei einer genaueren Auswertung erkennen, daß die S-Kurven dadurch hervorgerufen wurden, daß der Auswertungsbereich zu groß gewählt worden war, die Endpunkte lagen nicht mehr auf der Tafel-

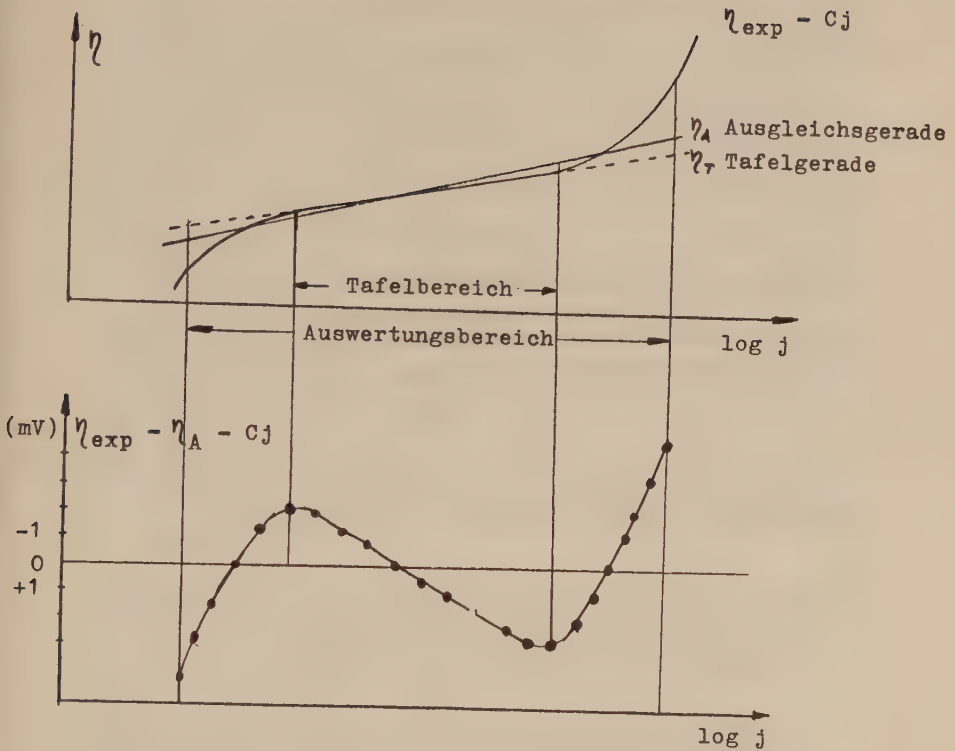


Abb. 2 Entstehung einer "S-Kurve" bei Auswertung in einem zu großen Stromdichteintervall.*

* Der Deutlichkeit halber sind im oberen Bild die Abweichungen von der Tafelgeraden stark übertrieben gezeichnet.

geraden. Diese Erklärung deckt sich mit unseren Erfahrungen (s. schematische Darstellung in Abb. 2). Mit Hilfe unseres Auswertungsverfahrens konnte auch erkannt werden, daß die in früheren Arbeiten (4,8) angegebenen Tafelsteigungen b für Gold wahrscheinlich etwas zu niedrig sind. Bei der damaligen graphisch-rechnerischen Auswertung lag der Bereich bei etwas höheren Stromdichten, bei denen bereits die durch Hemmung von Transportvorgängen bedingte Abweichung zu negativeren Überspannungswerten begann. Dies hatte zur Folge, daß die Strom-Spannungs-Kurven "überkorrigiert" wurden; es resultierten etwas zu kleine Tafelsteigungen.

IV) Untersuchungen zur Anwendung der Schabmethode bezüglich des vorliegenden Versuchssystems

a) Der Einfluß des Schabens auf die Überspannungsparameter

Die Schabmethode ist bereits von GOSSNER (4,7), von dem sie für Überspannungsmessungen eingeführt wurde, ausführlich diskutiert worden. Es wurde besonders gezeigt, daß durch das Schaben der spezifische Einfluß des Kathodenmaterials nicht verdeckt wird, daß die durch das Schaben erfolgende Modifizierung der Elektrode die Überspannungseigenschaften nicht verändert und keine Aktivierung der Kontakte hervorgerufen wird.

Diese Ergebnisse wurden für die α -Phasen der Hume-Rothery-Legierungen von Kupfer und Gold erhalten. Die

Anwendbarkeit der Schabmethode ist aber bei der Untersuchung verschiedener Elektrodensysteme in jedem einzelnen Fall zu untersuchen. Dabei ist zu prüfen, ob durch das Schaben die Überspannung prinzipiell verfälscht wird, bzw. ob kleinere Abweichungen durch "Schabeffekte" auftreten. Nach GOSSNER (4,7) ist dabei vor allem zu überprüfen, ob die Doppelschicht zwischen zwei Schabvorgängen vollständig aufgebaut wird und ob bei der Messung von "Schab"- und "Ruhe-Kurven" gleiche Tafelparameter erhalten werden.

1) Einfluß der Schabfrequenz in niedrigen Stromdichtebereichen

Die Messungen am System Silber-Gold wurden nach unten bis zu Stromdichten von 10^{-4} A/cm² ausgedehnt. Dabei wurde festgestellt, daß bei Stromdichten kleiner als 10^{-3} A/cm² die Überspannungswerte deutlich unterhalb der sich bei höheren Stromdichten ergebenden Geraden lagen. Die Ursache hierfür liegt, wie schon kurz erwähnt, darin, daß bei kleineren Stromdichten der Aufbau der Doppelschicht Zeiten benötigte, die größer sind als die Zeit zwischen zwei Schabtakten bei der verwendeten Frequenz von 10 Hz. In Abb. 3 ist das zeitliche Verhalten der Überspannung, wie es im Oszillographen beobachtet wird, schematisch für eine Gold-Elektrode bei einer kleinen Stromdichte dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, wie die Überspannung durch den Schabvorgang bereits wieder verändert wird, ehe sie ihren "Ruhewert" erreicht

hat. Dieses Oszillographenbild wurde bei einer Schabfrequenz von 10 Hz aufgenommen. Es wurden auch Schabversuche bei Frequenzen von 2 und 4 Hz vorgenommen, wobei festgestellt wurde, daß die Abweichungen von der Tafelgeraden erst bei einer kleineren Stromdichte auftraten, wenn man die Schabfrequenz senkte. Es ist jedoch zu bedenken, daß bei einer Erniedrigung der Schabfrequenz der Schaber eine längere Zeit benötigt, um über die Kathodenfläche zu streichen, er also auch län-

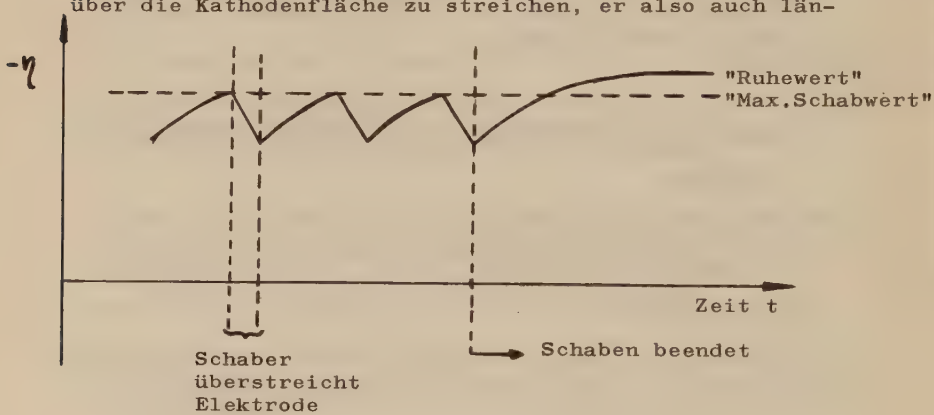


Abb. 3 Schabcharakteristik der Überspannung an Gold im Bereich niedriger Stromdichten. (schematisch)

ger die stationären Verhältnisse in der Doppelschicht stört.

Da insgesamt die Vorteile des Schabens bei höheren Frequenzen (10 Hz) - schnelles Einstellen konstanter Überspannungswerte, sehr gute Reproduzierbarkeit - die

Nachteile - Verkleinerung des Gültigkeitsbereiches der Tafel-Gleichung - überwiegen, wurden die in dieser Arbeit aufgeführten Messungen - wenn nicht anders vermerkt - bei einer Schabfrequenz von 10 Hz durchgeführt.

2) Schabkurven - Ruhekurven

Die Frage, wie groß die Verfälschung der Tafel-Parameter am System Silber-Gold durch das Schaben ist, wurde geklärt, indem Schab- und Ruhekurven gemessen und die betreffenden Auswertungsergebnisse verglichen wurden. Die Aufnahme der Ruhekurven erfolgte nach Unterbrechung des Schabens. Dabei wurde die Kathode - nachdem sich beim Schaben ein konstanter Überspannungswert eingestellt hatte, der zur Bestimmung der Schabkurve notiert wurde - vom Schaber entfernt und die sich nach kurzer Zeit einstellenden Werte von Strom und Spannung notiert. *) Die Änderungen der Stromdichte waren hierbei in einem weiten Gebiet infolge der galvanostatischen Schaltung vernachlässigbar klein, wurden jedoch in dem Gebiet, in dem die Doppelschicht große Zeiten für ihren Aufbau braucht, größer.

Abb. 4 zeigt die bei einem solchen Versuch erhaltenen experimentellen, bezüglich η_a unkorrigierten Schab- und Ruhekurven an Gold in 1m-Schwefelsäure bei 20° C.

*) Wurde der Schabvorgang für längere Zeiten unterbrochen, so ergab sich eine weitere Veränderung der Überspannung; es handelte sich hier aber offensichtlich um beginnende Vergiftungserscheinungen.

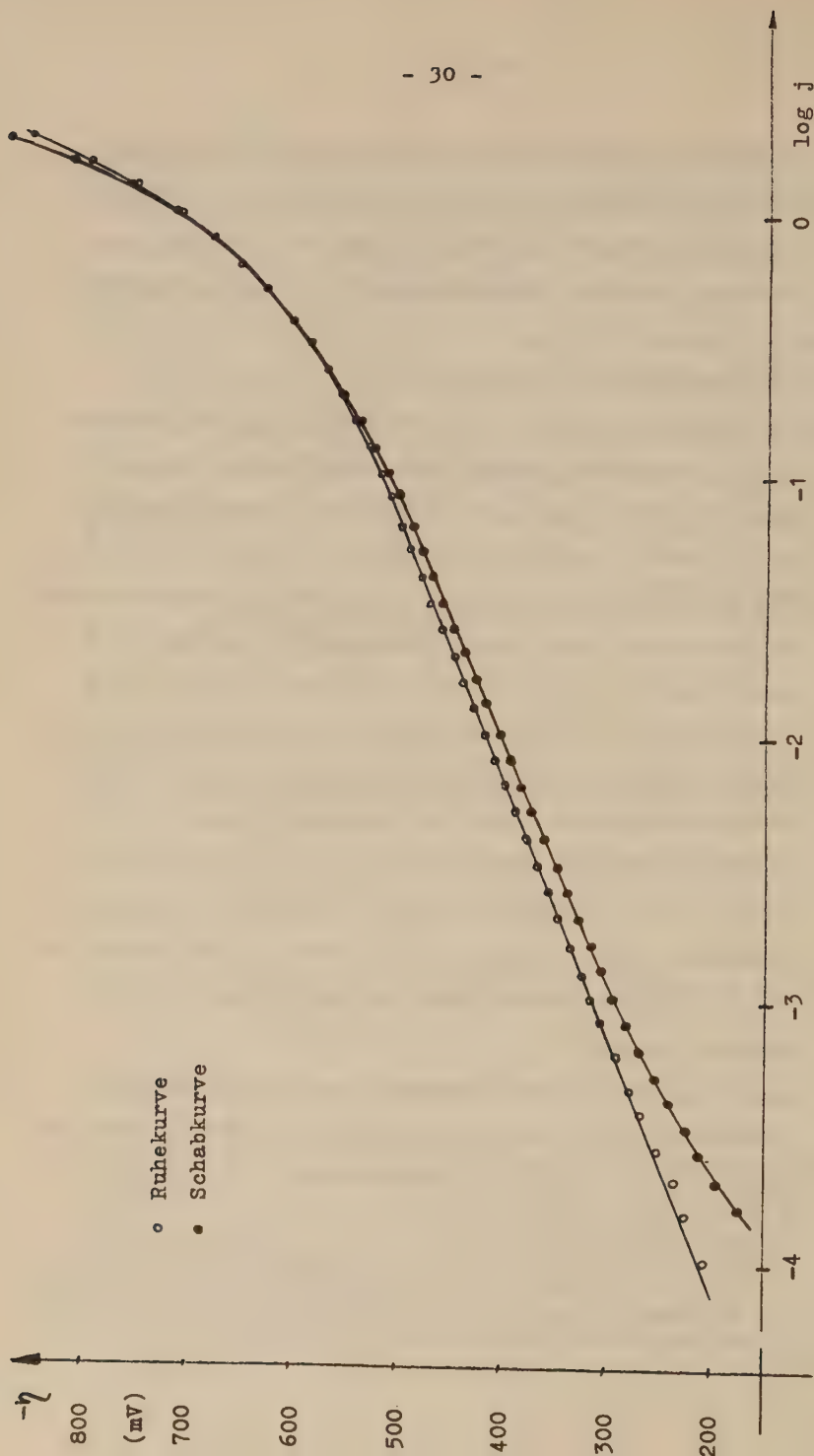


Abb. 4 Experimentelle, bzgl. η_0 unkorrigierte Schab- und Ruhkurven an Gold.
(1m-H₂SO₄, T = 20°C).

Die Auswertung dieser Kurven ergab, daß sich die Über-
spannungsparameter von Schab- und Ruhekurven im übli-
chen Auswertungsintervall nur geringfügig unterschei-
den. Sie sind also nicht prinzipiell durch das Schaben
verfälscht. Die Steigung b der Tafelgeraden aus Schab-
kurven liegt ein wenig höher als die aus Ruhekurven.
Da wir in erster Linie an den Aktivierungsenergien für
die Wasserstoffabscheidung am System Silber-Gold in-
teressiert waren, wurden Schab- und Ruhekurven an Silber,
Gold und einer Silber-Gold-Legierung mit 20 Atom-% Gold
bei vier verschiedenen Temperaturen gemessen. *) Aus den
Arrhenius-Diagrammen ergaben sich innerhalb der Fehler-
grenzen gleiche experimentelle Aktivierungsenergien
für Schab- und Ruhekurven. Die Arrhenius-Geraden von
Schab- und Ruhekurven waren jedoch parallel verschoben.
Dadurch ergibt sich auch eine kleine Verschiebung der
Werte der experimentellen Häufigkeitsfaktoren A (= "ef-
fektive Austauschstromdichte" bei $1/T = 0$). Falls die-
se Verschiebung der Arrhenius-Geraden bei allen hier
untersuchten Legierungen gleich ist, dann sind die ex-
perimentellen Häufigkeitsfaktoren aus Schabmessungen
zwar etwas zu groß, diese Veränderung aber für alle
Legierungen gleich. Die Relativwerte der Häufigkeits-
faktoren für verschiedene Kontakte werden also dadurch
nicht verdeckt werden.

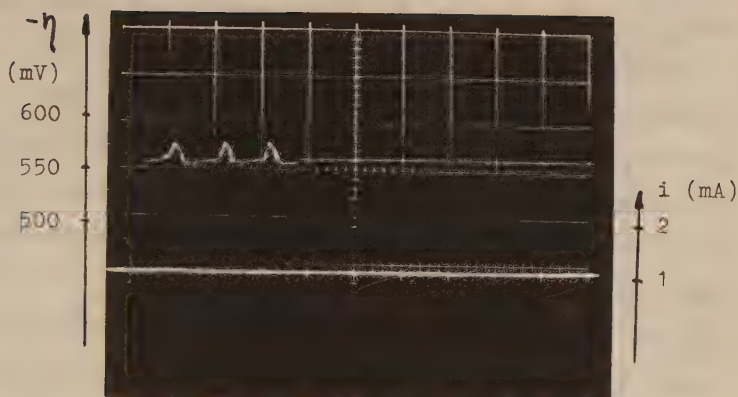
*) Diese Messungen wurden unter Mithilfe von Herrn W.
Küsebauch ausgeführt.

b) Weitere Untersuchungen des Schabvorganges mit Hilfe des Oszillographen

Die Gründe für die oben geschilderten kleinen Unterschiede der Tafel-Parameter, insbesondere der Tafel-Steigung b, von Schab- und Ruhekurven wurden mit Hilfe von oszillographischen Messungen im folgenden genauer untersucht. Abb. 5 a und b zeigen das Verhalten der Überspannung (und des Stromes) für Gold in 1m-Schwefelsäure bei 20°C bei verschiedenen Stromdichten. Über das Verhalten der Überspannung bei höheren Stromdichten, wie es Abb. 5a zeigt, wurde bereits von GOSSNER et al. (22) berichtet, mit dem Unterschied, daß im hier gezeigten Bild der Strom konstant gehalten wurde. Die Höhe der Schwankungen der Überspannung beim Schaben nimmt mit kleiner werdender Stromdichte ab, verschwindet bei einer gewissen Stromdichte und kehrt dann ihr Vorzeichen um.

1) Effektiv- und Ruhewerte der Überspannung

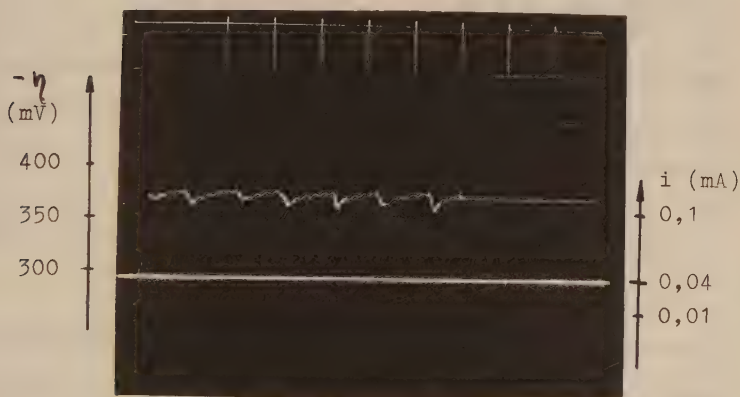
In Abb. 5 ist auch der Effektivwert der Überspannung (und des Stromes) gezeigt, wie er erhalten wird, wenn die Schwankungen durch Vorschalten von Integrationsgliedern vor die Eingänge des Oszillographen unterdrückt werden. Dieser Effektivwert entspricht einem mittleren Wert zwischen den Spitzenwerten beim Überstreichen der Elektrodenfläche und dem Ruhewert, er wird bei unseren Versuchen von den Meßgeräten als "Schabwert" angezeigt. Mit Hilfe des Oszillographen wurden an Silber, Gold und einer Silber-Gold-Legierung, die 50 Atom-% Gold enthielt,



A | B

0,1 sec

Abb. 5a $\eta_{\text{eff}} = - 562 \text{ mV}$; $j = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$



A | B

0,1 sec

Abb. 5b $\eta_{\text{eff}} = - 375 \text{ mV}$; $j = 1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Abb. 5 Verhalten von Strom und Überspannung beim Schaben bei hohen Stromdichten (Abb. 5a) und bei niedrigen Stromdichten (Abb. 5b). (Gold, 1M- H_2SO_4 , $T=20^\circ\text{C}$).
Abschnitt A: Schabwerte, Abschnitt B: Effektivwerte.

die Unterschiede zwischen den Spitzen- und Ruhewerten ($= \Delta \eta$ bzw. Δj) sowie für die Überspannung der Unterschied zwischen Effektivwerten und Ruhewerten ($= \Delta$) gemessen.

Es zeigte sich, daß die galvanostatische Schaltung so gut war, daß bei Stromdichten kleiner als 1 A/cm^2 keinerlei Schwankungen des Stromes zu entdecken waren.

Die Werte $\Delta \eta$ und Δ sind in Abb. 6a und 6b für Gold als repräsentatives Beispiel dargestellt.

Abb. 6a zeigt, daß die Größe $\Delta \eta$ zwischen 1 A/cm^2 und 10^{-3} A/cm^2 offenbar eine lineare Funktion von $\log j$ ist. Aus Abb. 6b ist zu ersehen, daß die Größe Δ innerhalb derselben Grenzen anscheinend ebenfalls eine lineare Funktion von $\log j$ ist. Man kann sie darstellen als:

$$\Delta = \eta_{\text{eff}} - \eta_{\text{ruhe}} = c - c' \log j$$

Daraus folgt, daß bei der Messung von Effektivwerten sowohl der a-Wert als auch die Tafelsteigung b etwas verfälscht werden, denn man erhält für η_{eff} :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{eff}} &= \eta_{\text{ruhe}} + \Delta = a - b \log j (+ Cj) + c - c' \log j = \\ &= a' - b' \log j (+ Cj) \end{aligned}$$

Aus der Steigung der sich in Abb. 6b ergebenden Geraden erhält man die Korrekturgröße $\Delta b = 9 \text{ mV}$ ($= c'$), d.h. aus Effektivwertmessungen wird die Tafelsteigung unter obigen Bedingungen um ungefähr 9 mV zu groß bestimmt. Eine ungefähr gleich große Differenz hatten wir schon aus dem oben geschilderten direkten Vergleich von Schab- und Ruhekurven erhalten (s. Abb. 4).

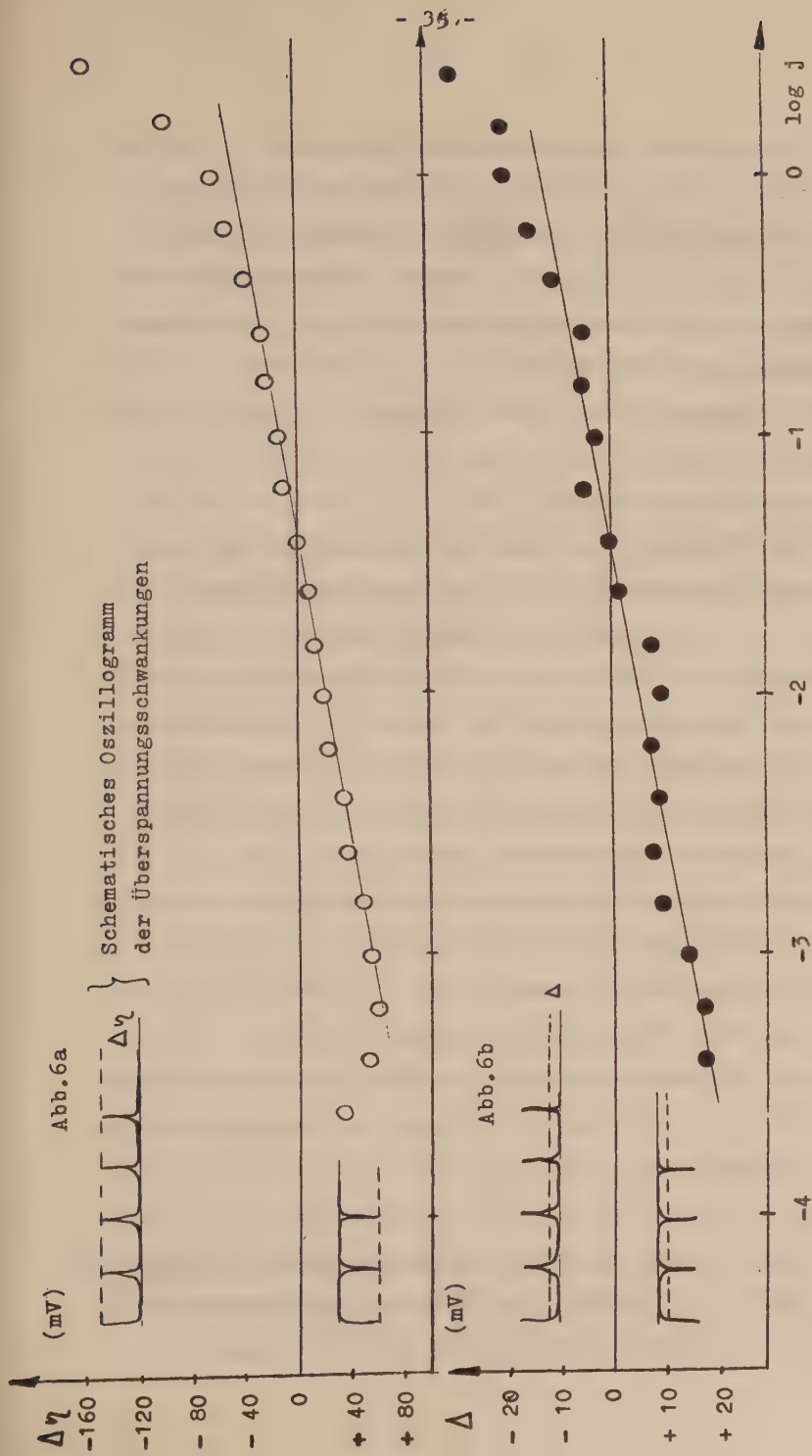


Abb. 6a Differenz von Spitzen- und Ruhewerten der Überspannung ($= \Delta \eta$).

Abb. 6b Differenz von Effektiv- und Ruhewerten der Überspannung ($= \Delta$).

(Gold, $1\text{m-H}_2\text{SO}_4$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Bei Silber ergab sich, daß Δ und $\Delta\eta$ zwischen 1 A/cm^2 und $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ auch lineare Funktionen von $\log j$ sind, die Steigung $\frac{\partial \Delta}{\partial \log j}$ bzw. $\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \log j}$ unterhalb von $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ jedoch ihr Vorzeichen umkehrt. Dieser Umkehrpunkt entspricht genau dem Wendepunkt der Stufe in der Strom-Spannungskurve bei Silber. (s. C V 2 und Abb. 8, 9, 11) Die Korrektur für die Tafelsteigung lag in der gleichen Größenordnung wie beim Gold; das gilt auch für die hier untersuchte Legierung.

Aus der Tatsache, daß diese Korrekturen für das ganze System anscheinend gleich sind, kann man folgern, daß auch die oben geschilderten Verschiebungen der experimentellen Häufigkeitsfaktoren im ganzen Legierungssystem gleich sind. Die Messung von Ruhekurven ist umständlich und zeitraubend. Nachdem gezeigt werden konnte, daß die Aktivierungsenergien auch mit Effektivwertmessungen innerhalb der Fehlergrenzen richtig bestimmt werden können und ein etwaiger systematischer Verlauf der Häufigkeitsfaktoren durch diese Art der Messung nicht verdeckt wird, wurden diese Größen am System Silber-Gold im folgenden durch Effektivwertmessungen bestimmt.

Auf die Verhältnisse bei der Messung der pH-Abhängigkeit an Silber wird in den betreffenden Abschnitten eingegangen werden.

2) Untersuchung des Umkehrpunktes der Schabcharakteristik

In Abb. 6 ist gezeigt, daß sich die Schabcharakteristik bei einer gewissen Stromdichte umkehrt:

Während die Spitzen der Überspannung bei hohen Stromdichten zu negativeren Überspannungen weisen, zeigen sie bei kleineren Stromdichten zu positiveren Werten. Dieser Umkehrpunkt wurde im folgenden etwas eingehender untersucht, da es möglich war, daß er wichtige Aussagen über Eigenschaften der untersuchten Kathoden lieferte. Es war da z.B. an einen Wechsel im Mechanismus oder an einen Wechsel im Vorzeichen der Ladung der Elektrode gegenüber den Elektrolyten zu denken.

Es wurden deshalb die Koordinaten des im Oszillographen zu beobachtenden Umkehrpunktes der Schabcharakteristik bei jeder Messung festgestellt.

Dabei wurde empirisch gefunden, daß der Quotient aus der Stromdichte j_u , bei der der Umkehrpunkt auftritt, und der spezifischen Leitfähigkeit κ des Elektrolyten *) anscheinend eine vom Elektrodenmaterial, der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten unabhängige Konstante ist. In Tab. II sind diese Ergebnisse für Silber in Schwefel- und Salzsäure verschiedener Konzentration aufgeführt. In Tab. III ist der Quotient aus der Stromdichte des Umkehrpunktes und der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten in Abhängigkeit von der Temperatur für das System Silber-Gold angegeben.

Da die Stromdichte, bei der sich die Schabcharakteristik umkehrt, nicht der Konzentration des Elektrolyten, son-

*) Die hier angegebenen κ -Werte wurden in eigenen Versuchen bestimmt. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (40).

1) Schwefelsäure ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

Konz.	$- \eta_{u, \text{exp}}$ (mv)	j_u (A/cm^2)	$\kappa \cdot 10^3$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	j_u/κ (V cm^{-1})
0,01m	740	$(3,5 \cdot 10^{-3})$	6,36	(0,55)
0,1m	785	$6,7 \cdot 10^{-3}$	43,2	0,16
1,0m	885	$5,5 \cdot 10^{-2}$	371	0,15
3,0m	880	$1,1 \cdot 10^{-1}$	752	0,15
5,0m	870	$1,1 \cdot 10^{-1}$	752	0,15
7,0m	850	$8,9 \cdot 10^{-2}$	456	0,10
				0,16

2) Salzsäure ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

0,01n	720	$(1,6 \cdot 10^{-3})$	3,54	(0,45)
0,1n	775	$7,3 \cdot 10^{-3}$	30,5	0,24
0,3n	830	$1,7 \cdot 10^{-2}$	105	0,16
1,0n	840	$4,4 \cdot 10^{-2}$	312	0,14
2,0n	730	$8,9 \cdot 10^{-2}$	464	0,19
3,0n	Umkehrpunkt in oder unterhalb der Stufe, deshalb kaum festzustellen			
5,0n				
7,0n				
				0,18

Tab.II Umkehr der Schabcharakteristik an Silber in Schwefel- und Salzsäure.

Silber-Gold Legierung	Atom-% Gold	$j_u/\kappa \text{ (Vcm}^{-1}\text{)}$				Mittelwert
		11°C	20°C	35°C	49°C	
Silber	0	0,13	0,15	0,13	0,14	0,14
I	10	0,11	0,11	0,14	0,16	0,13
II	20	0,11	0,12	0,13	0,15	0,13
III	30	0,13	0,13	0,13	0,14	0,13
IV	40	0,13	0,15	0,14	0,13	0,14
V	50	0,12	0,13	0,13	0,15	0,13
VI	60	0,13	0,14	0,15	/	0,14
VII	70	0,13	0,11	0,14	0,13	0,13
VIII	80	0,14	0,12	0,16	/	0,14
IX	90	0,11	0,12	0,18	0,18	0,15
Gold	100	0,11	0,13	0,14	0,14	0,13
						<u>0,13₅</u>

Tab. III Der Quotient j_u/κ für das System Silber-Gold in 1m-Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

dern der Leitfähigkeit desselben proportional ist und sie des weiteren unabhängig vom Elektrodenmaterial ist, kann angenommen werden, daß dieser Umkehrpunkt nichts mit den Eigenschaften des Elektrodenmaterials oder dem Reaktionsmechanismus zu tun hat.

Bei kleineren Stromdichten traten die Schabschwankungen nur auf, wenn der Schaber die eigentliche Elektrodenfläche überstrich, bei höheren Stromdichten aber auch, wenn man den Schaber in einiger Entfernung von der Elektrode auf und ab fahren ließ. Daraus kann man folgern, daß die Schabcharakteristik mit dem Aufbau der Doppelschicht zusammenhängt, dies aber bei größeren Stromdichten durch Abschirmungseffekte oder Verzerrungen der Stromlinien durch den Schaber verdeckt wird.

Eine eingehendere Untersuchung der Umkehreigenschaften lag nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit.

V) Meßergebnisse

a) Vorversuche

1) Zeitabhängigkeit der Überspannung

Vor Beginn der eigentlichen Überspannungsmessungen wurde die Zeitabhängigkeit der Überspannung an den reinen Metallen Silber und Gold gemessen. Diese Messungen wurden in der geschlossenen Zelle in 1m-Schwefelsäure, die mit Wasserstoff gesättigt war, unter Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Die Schabfrequenz betrug 2 Hz; die hier aufgeführten Ergebnisse sind aber auch für 10 Hz gültig. Die Kathoden wurden während der Messungen mit einem kräftigen Wasserstoffstrom gespült. Es ergab sich ein etwas verschiedenes Verhalten von Gold und Silber:

α) Gold.

Bei Gold war die Überspannung bereits wenige Minuten nach Beginn des Schabens konstant, und zwar sank sie von einem Anfangswert bei Beginn des Schabens auf einen konstanten Endwert. Dies wurde bei allen Stromdichten gefunden. Die sich hier ergebende Zeitabhängigkeit dürfte im wesentlichen darauf beruhen, daß Verunreinigungen auf der Elektrodenoberfläche entfernt werden und die (wahre) Oberfläche nach einigen Schabvorgängen eine konstante Größe annimmt.

β) Silber.

Bei Silber stieg die Überspannung nach Beginn des Scha-

bens über längere Zeit, bis ein konstanter Endwert erreicht wurde. Bei hohen Stromdichten wurde dieser Endwert eher erreicht als bei niedrigen. Der Verlauf der Überspannung wurde bei allen Stromdichten mindestens 30 Minuten verfolgt. Es wurde dabei festgestellt, daß ein einmal erreichter konstanter Überspannungswert sich auch über längere Zeiten nicht mehr änderte. Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Überspannung vom Beginn des Schabens *) bei drei verschiedenen Stromdichten. Mit den bei 12 verschiedenen Stromdichten gemessenen Überspannungsendwerten wurde auch eine Strom-Spannungs-Kurve ermittelt, deren Tafel-Konstanten recht gut mit den durch Messen einer ganzen Strom-Spannungs-Kurve bei fortwährendem Schaben erhaltenen übereinstimmen. Damit ist gezeigt, daß die aus Schabkurven gewonnenen Werte unverfälscht sind: das Überspannungsverhalten wird durch dauerndes Schaben nicht verändert. Des weiteren ergab sich bei diesen Versuchen, daß eine einmal entsprechend vorgeschabte Elektrode beim Durchmessen einer Strom-Spannungs-Kurve sehr schnell konstante Endwerte lieferte.

2) Besondere Vorversuche an Silber

Die Strom-Spannungs-Kurven an Gold und den Silber-Gold-Legierungen hatten, wie schon in C III geschildert, eine einfache Form: es handelt sich hier um Überlagerungen von

*) Der Verlauf der Überspannung in der ersten Minute des Schabvorganges war schwer zu messen.

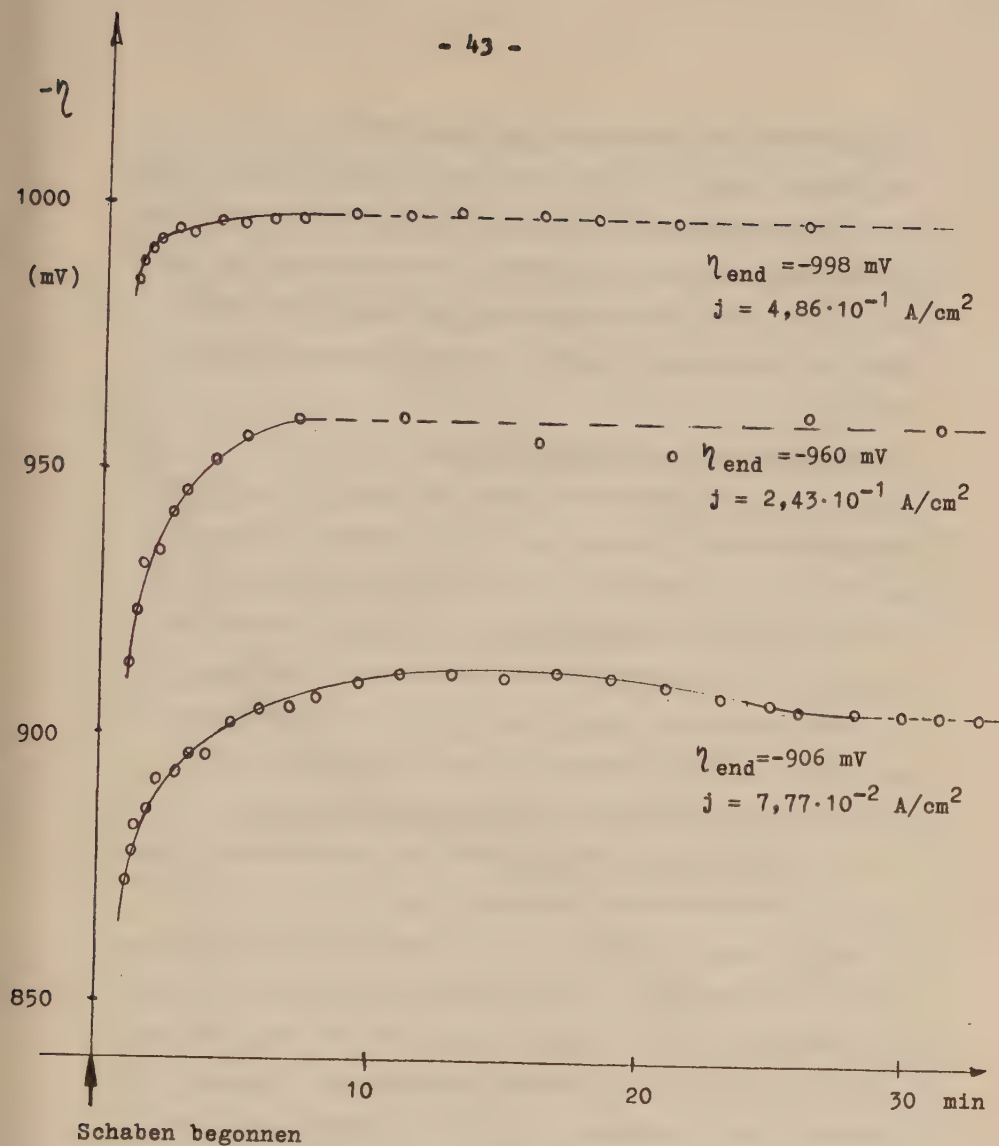


Abb. 7 Zeitabhängigkeit der Überspannung an Silber
 (1M- H_2SO_4 , $T = 20^\circ\text{C}$).

Tafelgeraden und Ohm'schem Spannungsabfall.

Bei Silber ergab sich nun eine kompliziertere Kurvenform: Einer Tafel-Geraden bei höheren Stromdichten mit überlagertem Ohm'schen Spannungsabfall schließt sich eine Stufe bei niedrigeren Stromdichten an. Um diese Stufe etwas näher zu untersuchen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

α) Vorelektrolyse der Schwefelsäure

Die 1-molare Schwefelsäure wurde an einer Silber-Hilfskathode bis zu 70 Stunden bei einer höheren Stromdichte zur Entfernung störender reduzierbarer Substanzen in der Versuchszelle vorelektrolysiert. Die anschließende Messung der Strom-Spannungs-Kurve ergab keine Änderung in der Form der Kurve; allerdings wurde eine Verschiebung der Stufe zu etwas höheren Stromdichten festgestellt.

β) Vorpolarisation der zu untersuchenden Kathode

Bei diesen Messungen wurde die Silber-Kathode ohne Schaben in 1-molarer Schwefelsäure bis zu 70 Stunden bei $0,3 \text{ A/cm}^2$ vorpolarisiert. Bei der anschließenden Messung ergab sich auch hier keine Änderung in der Form der Strom-Spannungs-Kurve; es wurde lediglich wieder eine kleine Verschiebung zu etwas höheren Stromdichten festgestellt. In Abb. 8 sind Beispiele für diese Versuche sowie eine Strom-Spannungs-Kurve ohne besondere Vorbehandlung von Kathode oder Elektrolyt gezeigt. Das Gebiet der Tafel-Geraden wurde hier der Übersichtlichkeit halber teilweise weggelassen.

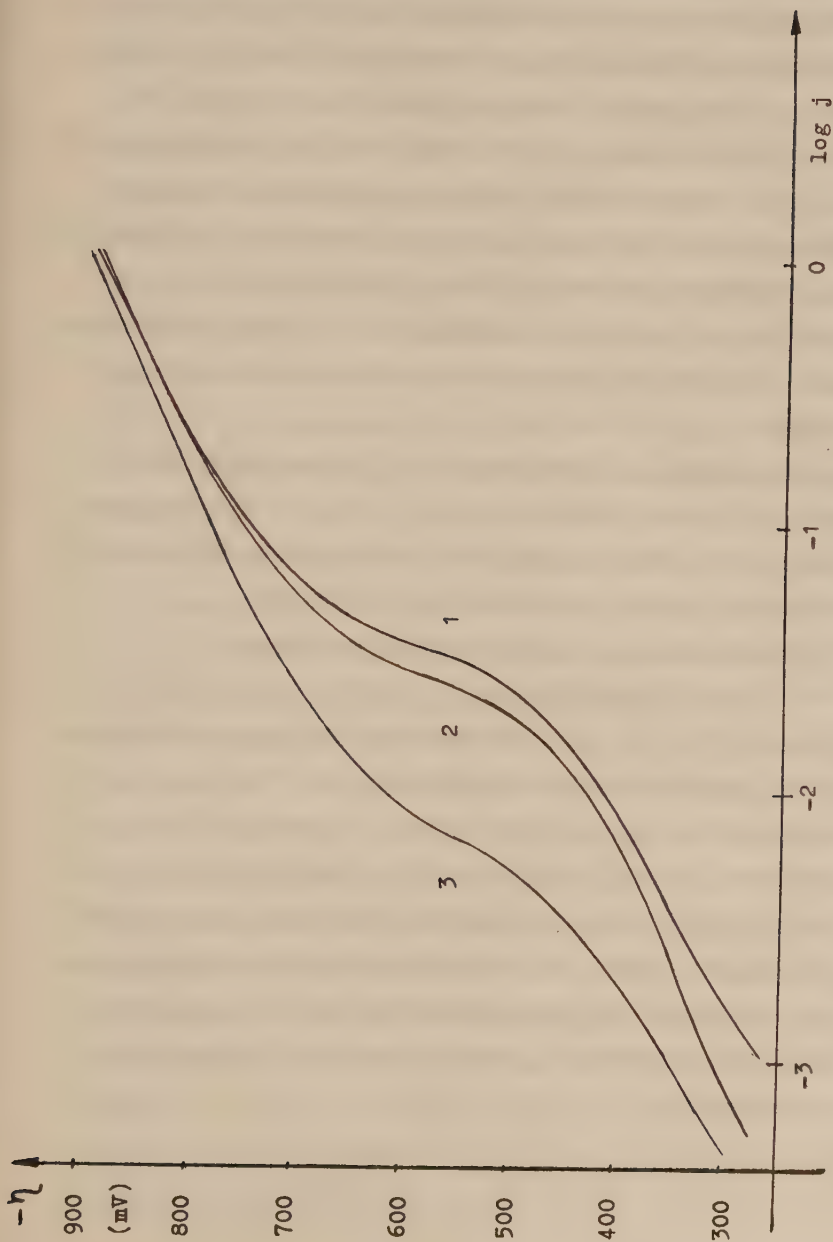


Abb. 8 Strom-Spannungs-Kurven an Silber in 1m-H₂SO₄.

(1) nach Vorpolarisation, (2) nach Vorelektrolyse, (3) ohne Vorbehandlung).

γ) Besonders sorgfältige Entfernung des Sauerstoffs

Obwohl anzunehmen war, daß der Sauerstoff durch das Durchspülen des Elektrolyten mit Wasserstoff bereits vollständig entfernt wurde, wurde in einem Sonderversuch die Schwefelsäure unter ständigem Durchperlen von Wasserstoff bis fast zum Siedepunkt erhitzt, um so den vielleicht doch noch im Elektrolyten gelösten Sauerstoff vollständig zu entfernen. Nachdem die Säure im Wasserstoffstrom abgekühlt war, wurde die Strom-Spannungs-Kurve aufgenommen, wobei sich keine Änderungen in Form oder Lage der Kurve ergaben.

δ) Messungen in 1n-Salzsäure und 1n-Perchlorsäure

Auch hier ergab sich eine Stufe in der Strom-Spannungskurve, Form und Lage der Stufe sowie die Werte der Tafelparameter blieben jedoch nahezu unverändert.

ε) Messungen mit Unterbrechung des Schabens

Über diese Art von Messungen, die wir Ruhewertsmessungen nennen, weil hier nach Unterbrechen des Schabens bei konstant gehaltenem Strom der Ruhewert der Überspannung bestimmt wird, ist in einem anderen Zusammenhang bereits berichtet worden. Bei den hier zur Untersuchung von Form und Lage der Stufe vorgenommenen Messungen zeigte sich, daß die bei Schab- und Ruhewertsmessungen erhaltenen Kurven im Bereich der Stufe annähernd parallel verlaufen, wobei die Ruhekurve zu etwas niedrigeren Stromdichten verschoben ist.

η) Messungen ohne Schaben

Hierbei wurde die Versuchskathode in einer besonderen Zelle kurz angeschabt, um Verunreinigung der Oberfläche zu entfernen. Sie wurde sodann in die eigentliche Versuchszelle gebracht und die Strom-Spannungs-Kurve unter starker Wasserstoffspülung gemessen. Hierbei wurde in einigen wenigen Versuchen zumindest in einer Richtung der Kurve (steigende bzw. fallende Stromdichten) eine solche gewonnen, die den Schab- oder Ruhe-Kurven glich. Meistens ergab sich ein starker Abfall der Überspannung mit kleiner werdendem Strom mit einer leichten Andeutung einer Stufe. Diese wird also nicht erst durch das Schaben erzeugt. Die sehr schlechte Reproduzierbarkeit von Messungen, bei denen nicht geschabt wurde, zeigt, daß die Oberfläche von Silber sehr rasch von Verunreinigungen des Elektrolyten bedeckt wird.

ξ) Messungen mit getemperten Silber-Elektroden

Bei Messungen mit Silber-Elektroden, die 48 Stunden lang bei 480°C in einer Wasserstoffatmosphäre getempert worden waren, ergab sich, daß der Tafelbereich bis zum Beginn der Stufe reichte. Bei Silber-Elektroden, die in Stickstoffatmosphäre getempert worden waren, begannen wie bei ungetemperten Silber-Elektroden die Abweichungen von der Tafelgeraden schon bei höheren Stromdichten. Da wir an einem möglichst weiten Gebiet der Gültigkeit der Tafelgleichung interessiert waren, wurden deshalb alle hier untersuchten Elektroden vor der ersten Messung in Wasserstoffatmosphäre getempert.

b) pH-Abhängigkeit der Überspannung an Silber

Die pH-Abhängigkeit der Überspannung wurde an Silber in Schwefel- und Salzsäure gemessen. Die Messungen in Schwefelsäure wurden durchgeführt, um das Verhalten des Silbers mit dem der homologen Metalle Kupfer und Gold, deren pH-Abhängigkeit im gleichen Medium bereits untersucht worden ist (4,8), zu vergleichen. Die Messungen in Salzsäure wurden durchgeführt, weil sich hier nach BOCKRIS und CONWAY (16) für Silber ein besonderes Verhalten ergeben soll: die Überspannung hat bei 1n-Salzsäure ein Minimum und steigt bei höheren und bei niedrigeren Konzentrationen an. Dieses besondere Verhalten wird mit spezifischer Adsorption von Wasserstoffionen erklärt; nach unseren Ergebnissen an Kupfer und Gold scheint dies aber unwahrscheinlich. Von GOSSNER (4) wurde vermutet, daß hier eher an eine spezifische Wirkung des Chlorid-Ions zu denken wäre.

1) Reine Schwefelsäure

Zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit wurden Messungen mit Schwefelsäure der Konzentrationen $c = 0,01m, 0,1m, 1m, 3m, 5m$ und $7m$ bei Zimmertemperatur durchgeführt. Kathode und Vergleichselektrode befanden sich dabei immer in Lösungen gleicher Konzentrationen; das Potential der Wasserstoffvergleichselektrode wurde bei jedem Versuch gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Es wurden sowohl Schab- als auch Ruhekurven gemessen, um zu zeigen, daß auch in einem größeren Konzentrationsbereich die Überspannungswerte durch das Schaben nicht wesentlich ver-

ändert werden.

In Abb. 9 sind experimentelle Strom-Spannungs-Kurven aus Schabversuchen für die verschiedenen Konzentrationen gezeigt.

Bezüglich der Stufe ergibt sich eine Verschiebung zu höheren Stromdichten bei steigender Konzentration des Elektrolyten sowie eine leichte Abnahme der Stufenhöhe. In Tab.IV sind die Tafel-Parameter, wie sie sich bei der Auswertung der experimentellen Kurven ergeben, aufgeführt. Der Bereich, in dem die Auswertung der Kurven durchgeführt wurde, ist jeweils angegeben; er ist etwas kleiner als der Gültigkeitsbereich der Tafel-Gleichung. In Abb.10 ist die Überspannung bei 10^{-2} A/cm^2 und bei 1 A/cm^2 in Abhängigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure aufgetragen. Diese Form der Darstellung wurde gewählt, da bis heute noch keine Möglichkeit besteht, den wahren pH-Wert von konzentrierteren Lösungen starker Säuren zuverlässig zu bestimmen. Diese Unmöglichkeit, die wahren pH-Werte anzugeben, bringt es mit sich, daß die Aussagen über das Verhalten der Überspannung in konzentrierten Lösungen qualitativer Art bleiben müssen. Abb. 10 zeigt, daß die Überspannung bei weniger konzentrierten Lösungen unabhängig von der Konzentration ist; bei höheren Konzentrationen aber positiver wird. Diese Änderung des Überspannungsverhaltens setzt bei ungefähr 3m-Schwefelsäure ein. An Gold und Kupfer waren gleichartige Ergebnisse erhalten worden, hier waren die Überspannung bis 1m-Schwefelsäure unabhängig von der Konzentration (4,8).

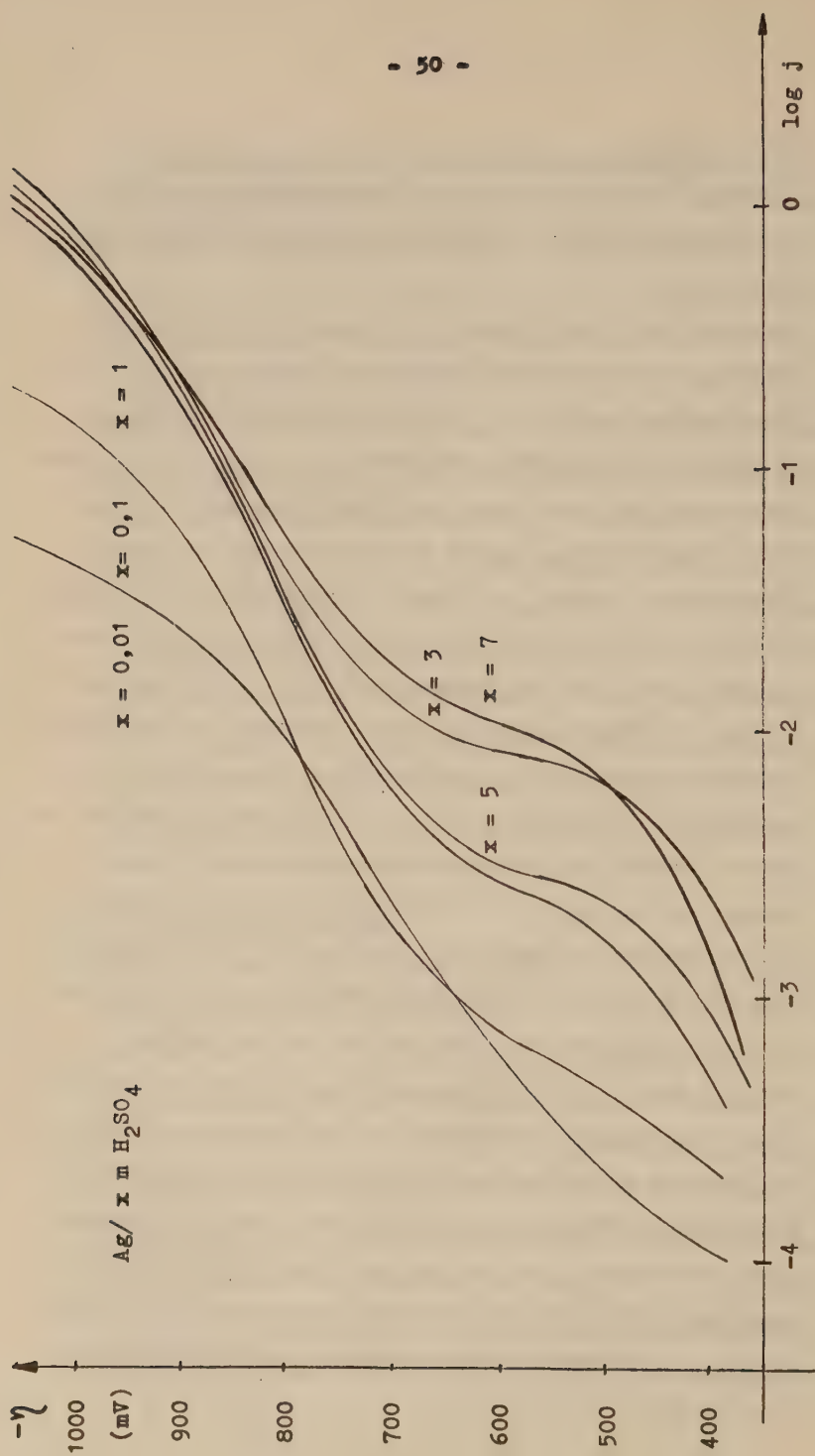


Abb. 9 Experimentelle Strom-Spannungs-Kurven an Silber in Schwefelsäure
verschiedener Konzentration ($T = 20^\circ\text{C}$).

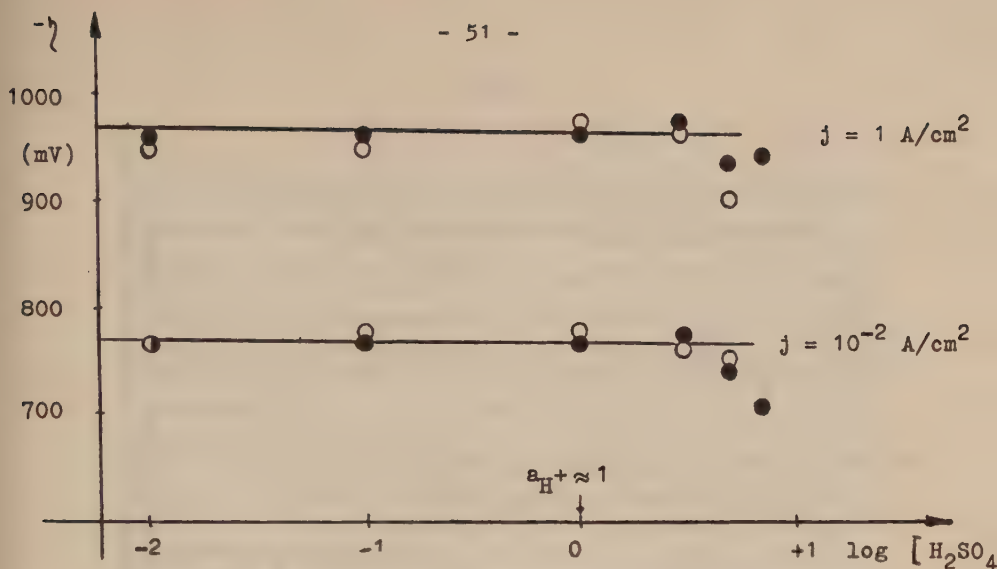


Abb.10 pH-Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung an Silber in reiner Schwefelsäure ($T = 20^\circ\text{C}$; (●) Schabwerte, (○) Ruhewerte).

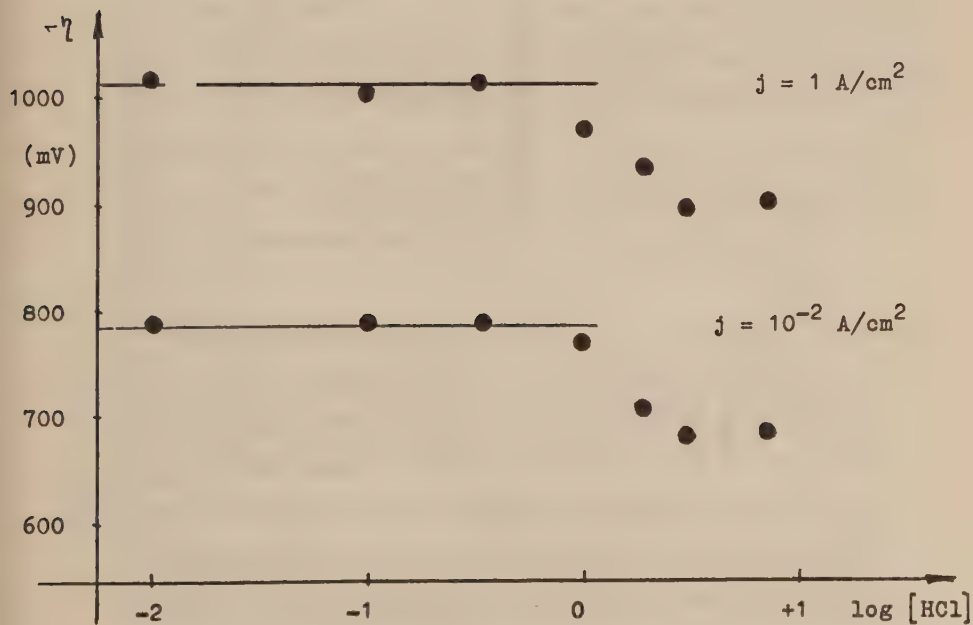


Abb.12 pH-Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung an Silber in reiner Salzsäure ($T = 20^\circ\text{C}$).

a) aus "Schabkurven"

Säurekonz. c (mol/l)	-a (mV)	b (mV)	α	$-\log j_0$	C ($\Omega \text{ cm}^2$)	Auswertungsbereich ($-\log j$)	n
0,01	966 $\pm$ 22	104 $\pm$ 6	0,567	9,33 $\pm$ 0,47	5,42 $\pm$ 0,64	2,70 - 1,70	4
0,1	960 $\pm$ 9	96 $\pm$ 5	0,614	10,02 $\pm$ 0,43	0,745 $\pm$ 0,030	1,90 - 0,60	3
1,0	965 $\pm$ 8	100 $\pm$ 7	0,593	9,72 $\pm$ 0,56	0,102 $\pm$ 0,012	1,20 - (-) 0,01	7
3,0	975 $\pm$ 18	101 $\pm$ 5	0,588	9,73 $\pm$ 0,44	0,058 $\pm$ 0,004	0,90 - (-) 0,10	4
5,0	934 $\pm$ 14	97 $\pm$ 4	0,610	9,63 $\pm$ 0,38	0,061 $\pm$ 0,002	0,90 - (-) 0,10	9
7,0	947 $\pm$ 10	122 $\pm$ 6	0,484	7,79 $\pm$ 0,32	0,087 $\pm$ 0,006	0,90 - (-) 0,10	5

b) aus "Ruhekurven" *)

0,01	948 $\pm$ 15	95 $\pm$ 6	0,619	9,96 $\pm$ 0,55	4,72 $\pm$ 0,42	2,70 - 1,70	3
0,1	947 $\pm$ 7	87 $\pm$ 5	0,679	10,93 $\pm$ 0,57	0,682 $\pm$ 0,031	1,90 - 0,60	3
1,0	972 $\pm$ 2	98 $\pm$ 3	0,602	9,95 $\pm$ 0,27	0,089 $\pm$ 0,004	1,20 - (-) 0,01	4
3,0	962 $\pm$ 9	101 $\pm$ 6	0,587	9,60 $\pm$ 0,64	0,051 $\pm$ 0,004	0,90 - (-) 0,10	4
(5,0	902 $\pm$ 2	78 $\pm$ 2	0,761	11,65 $\pm$ 0,22	0,059 $\pm$ 0,002	0,90 - (-) 0,10	2)

Tab. IV pH-Abhängigkeit der Überspannungsparameter für Silber in Schwefelsäure.

(T = 20°C, n=Anzahl der Messungen)

*) Die Messung von Ruhekurven in 5m- bzw. 7m-H₂SO₄ war sehr schwierig. Deshalb sind hier keine Werte für c=7m angegeben, die Werte für c=5m sind unsicher. Der Unterschied in den C-Werten bei Schab- und Ruhekurven könnte von Verzerrungen der Feldlinien durch den Schaber herrühren

Die Messungen von Ruhekurven ergeben praktisch dasselbe Verhalten der Überspannung wie die der Schabkurven (s. Tab. IV), worin man einen weiteren Beweis für die Verwendbarkeit der Schabmethode für Überspannungsmessungen an Silber sehen kann. Der Wert des ebenfalls in Tab. IV aufgeführten $\log j_0$ verhält sich wie der a -Wert, der Durchtrittsfaktor α scheint unabhängig vom pH der Lösung zu sein, wenn man von dem steilen Abfall bei 7 molarer Schwefelsäure absieht.

Aus Tab. V, in der die aus den experimentellen Strom-Spannungs-Kurven ermittelte Widerstandskonstante C sowie die spezifische Leitfähigkeit κ des Elektrolyten und das Produkt beider Größen aufgeführt sind, ergibt sich, daß $C \cdot \kappa$ in gewissen Grenzen unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten ist. Man kann darin einen Beweis dafür sehen, daß bei unserer Auswertung der experimentellen Kurven kein Fehler begangen wurde; diese Kurven sind im Gültigkeitsbereich der Tafel-Gleichung Überlagerungen von Tafel-Geraden und Ohm'schen Spannungsabfall im Elektrolyten.

2) Reine Salzsäure

Die pH-Abhängigkeit wurde in Salzsäure der Konzentrationen 0,01n, 0,1n, 0,33n, 1n, 2n, 3n und 5n bei Zimmertemperatur gemessen. Auch hier befanden sich Wasserstoffvergleichselektrode und Versuchselektrode in der gleichen Lösung, so daß direkt die Überspannung abgelesen werden konnte. Die aus Schabkurven erhaltenen Ergebnisse

Säurekonz. (mol/l)	C ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\kappa \cdot 10^3 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	C · $\kappa \cdot 10^2$ (cm)
0,01	5,42	6,36	3,44
0,1	0,745	43,2	3,22
1,0	0,102	371	3,79
3,0	0,058	752	4,36
5,0	0,061	752	4,58
7,0	0,087	456	3,97
			3,89

Tab. V Widerstandskonstante C und spezifische Leitfähigkeit κ von Schwefelsäure ($T = 20^\circ\text{C}$, Silber).

0,01	11,14	3,54	3,61
0,1	1,22	30,5	3,69
0,3	0,346	105	3,46
1,0	0,130	312	4,06
2,0	0,092	464	4,27
3,0	0,076	626	4,76
5,0	0,057	750	4,27
			4,02

Tab. VI Widerstandskonstante C und spezifische Leitfähigkeit κ von Salzsäure ($T = 20^\circ\text{C}$, Silber).

zeigt Tab. VII, wo auch die Auswertungsbereiche angegeben sind. Ruhekurven wurden hier nur zur Orientierung aufgenommen, sie ergaben qualitativ die gleichen Ergebnisse wie Schabkurven. Abb. 11 zeigt die gemessenen (bezüglich η_a unkorrigierten) Strom-Spannungs-Kurven bei den verschiedenen Konzentrationen. Es ergibt sich ein Verhalten wie in Schwefelsäure; die Stufen sind allerdings etwas steiler. Die Überspannung für $j = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ und 1 A/cm^2 ist in Abb. 12 in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure aufgetragen. Auch hier ergibt sich eine Unabhängigkeit der Überspannung von der Konzentration bei verdünnten Säuren und eine Verschiebung zu positiveren Werten mit steigender Konzentration. Die Grenze zwischen beiden Gebieten liegt ungefähr bei $c = 0,4n$. Der Durchtrittsfaktor α scheint unabhängig von der Konzentration zu sein.

Ein besonderes Verhalten der Überspannung in Salzsäure wie es von BOCKRIS und CONWAY (16) angegeben wurde, wurde also von uns nicht festgestellt: es zeigt sich vielmehr, daß sich die Überspannung in Schwefelsäure und in Salzsäure prinzipiell gleich verhält und daß dieses Verhalten mit dem an Gold und Kupfer in Schwefelsäure sehr gut übereinstimmt.

In Tab. VI sind wiederum C , K und $C \cdot K$ aufgeführt, wobei sich ergibt, daß auch in diesem Falle $C \cdot K$ eine Konstante ist, was zu den gleichen Schlußfolgerungen wie bei Schwefelsäure führt. Daß sich die wegen der ungefähr gleichen Teil-Leitfähigkeiten der Cl^- und SO_4^{--}

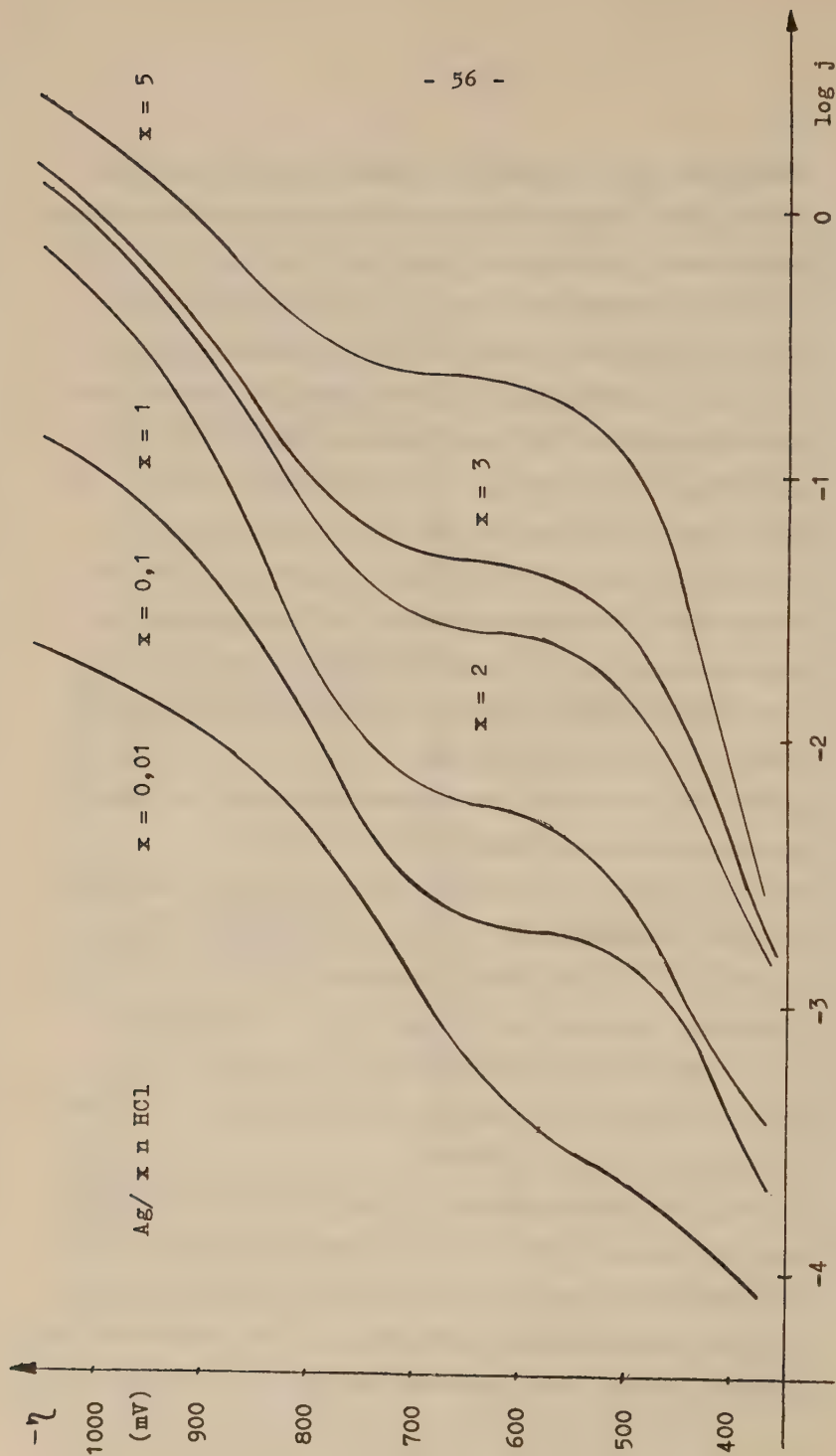


Abb. 11 Experimentelle Strom-Spannungs-Kurven an Silber in Salzsäure verschiedener Konzentration ($T = 20^\circ\text{C}$).

Säurekonz. (mol/l)	-a (mV)	b (mV)	α	$-\log j_0$	C ($\Omega \text{ cm}^2$)	Auswertungs- bereich ($-\log j$)	n
0,01	1017 $\pm$ 25	114 $\pm$ 6	0,508	8,94 $\pm$ 0,22	11,14 $\pm$ 0,30	2,70 - 1,70	6
0,1	1001 $\pm$ 20	107 $\pm$ 11	0,542	9,47 $\pm$ 0,84	1,22 $\pm$ 0,10	2,04 - 1,04	5
0,3	1011 $\pm$ 12	113 $\pm$ 1	0,513	8,94 $\pm$ 0,04	0,346 $\pm$ 0,017	1,64 - 0,64	5
1,0	968 $\pm$ 5	99 $\pm$ 8	0,586	9,81 $\pm$ 0,72	0,130 $\pm$ 0,006	1,12 - 0,0	6
2,0	936 $\pm$ 5	115 $\pm$ 3	0,504	8,14 $\pm$ 0,20	0,092 $\pm$ 0,003	0,68 - (-) 0,32	4
3,0	895 $\pm$ 8	108 $\pm$ 8	0,537	8,35 $\pm$ 0,58	0,076 $\pm$ 0,003	0,68 - (-) 0,32	5
5,0	902 $\pm$ 10	110 $\pm$ 9	0,527	8,33 $\pm$ 0,58	0,057 $\pm$ 0,002	0,68 - (-) 0,32	6

Tab. VII pH-Abhängigkeit der Überspannungsparameter für Silber in Salzsäure.
(T = 20°C, n = Anzahl der Messungen)

Ionen zu erwartende Übereinstimmung der $C \cdot \kappa$ -Werte in Schwefelsäure und Salzsäure auch aus unseren Messungen ergibt, ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des Ansatzes bei unserem Auswertungsverfahren. Die Größe $C \cdot \kappa$ ist eine Versuchskonstante, die in erster Linie von den Gefäßdimensionen und der experimentellen Anordnung abhängt. Ihre Dimension ist (cm); sie ist nichts anderes als die "Widerstandskapazität".

c) pH-Abhängigkeit der Überspannung an Silber, Gold und Silber-Gold-Legierungen in Schwefelsäure unter Zusatz von Leitsalz

Die pH-Abhängigkeit der Überspannung unter Zusatz von nicht spezifisch adsorbierten Fremdelektrolyten war an Gold bereits früher (4,8) untersucht worden, weil solche Versuche Hinweise auf das Vorzeichen des $\}$ -Potentials geben. Dabei war erkannt worden, daß das $\}$ -Potential im untersuchten Überspannungsbereich ein negatives Vorzeichen hat.

An Silber wurden zwei Gruppen von Untersuchungen des Salzeffektes vorgenommen:

- 1) Vergleich der Strom-Spannungskurven in reiner Säure konstanter Konzentration unter Zugabe von Leitsalz steigender Konzentration.
- 2) Vergleich der Strom-Spannungskurven bei Änderung der Wasserstoffionenaktivität bei konstantem Fremdelektrolytüberschuß.

Die Messungen der ersten Gruppe ergaben eine Verschiebung der Überspannung zu negativeren Werten bei Zugabe von Leitsalz zu einer reinen Säure.

Bei den Messungen der zweiten Gruppe, die auch an Gold und einer Silber-Gold-Legierung (50 Atom-%Silber) vorgenommen wurden, wurde das Verhalten der Überspannung in Lösungen von x m - Schwefelsäure unter Zugabe von 1 Mol/l Ammoniumsulfat gemessen, wobei x die Werte 0,01, 0,1 und 1,0 hatte. Versuchselektrode und Wasserstoffvergleichselektrode befanden sich wieder in Lösungen gleicher Zusammensetzung.

In Abb. 13 sind als Beispiel für diese Messungen die bzgl. η_a korrigierten Strom-Spannungs-Kurven an Gold für die verschiedenen Lösungen gezeigt. Man erkennt eine Verschiebung der Überspannung zu positiveren Werten bei zunehmender Wasserstoffionenaktivität.

Im Gegensatz zu den konzentrierten Säurelösungen, über die im vorangehenden Abschnitt berichtet wurde, kann für die hier untersuchten Lösungen der pH-Wert recht genau bestimmt werden (19), so daß die Möglichkeit zu einer mehr quantitativen theoretischen Auswertung besteht.

Der steilere Anstieg der Überspannung bei höheren Stromdichten, der mit kleiner werdendem pH bei kleineren Stromdichten einsetzt, wurde schon bei unseren früheren Messungen gefunden. Dabei hatte sich ergeben, daß diese grenzstromähnliche Erscheinung in Lösungen gleicher Konzentrationen verschiedener Leitsalze (Ammoniumsulfat, Kalium- und Natriumsulfat) und gleicher Säurekon-

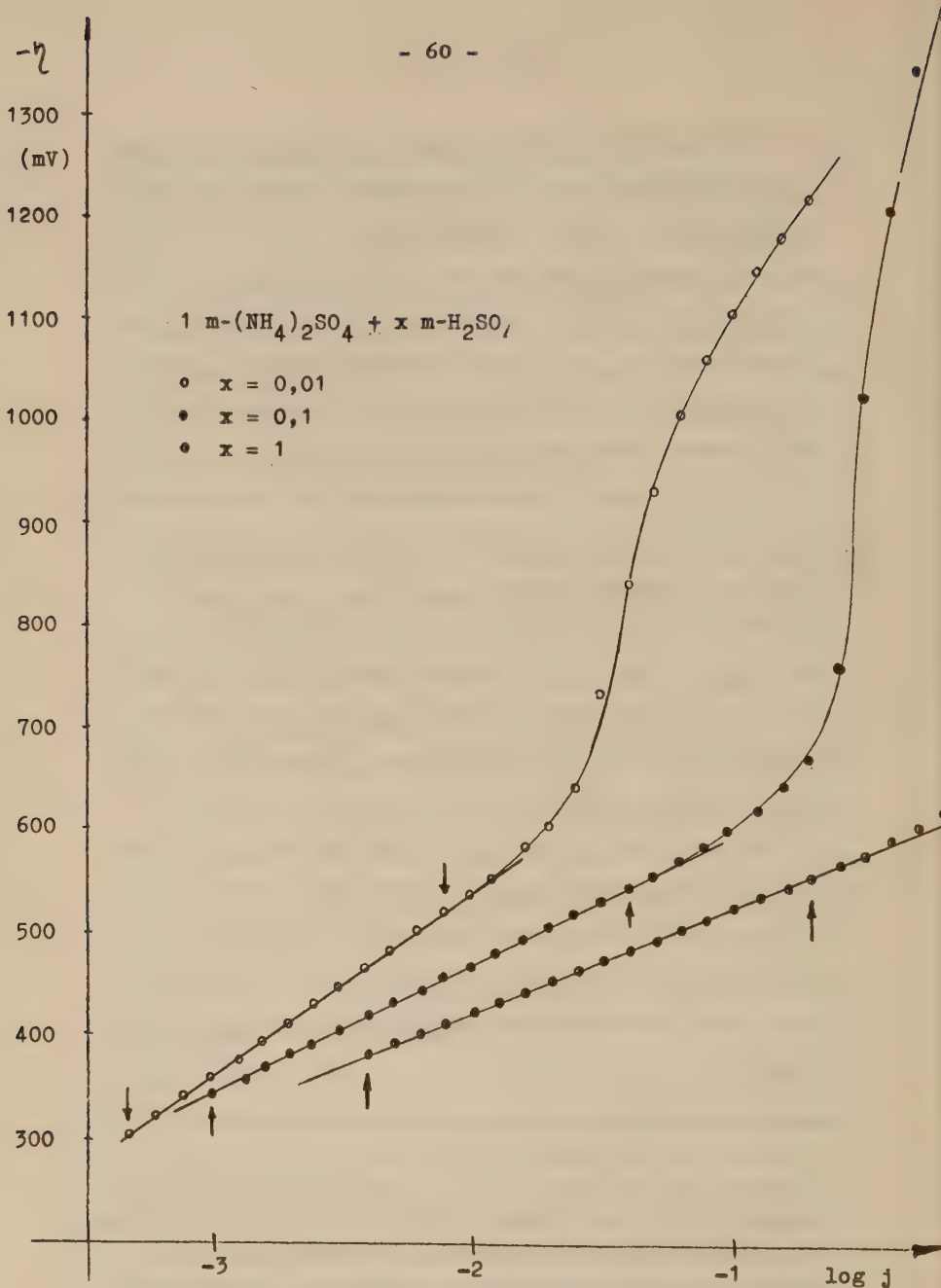


Abb. 13 pH-Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung an Gold unter Zusatz von Fremdelektrolyt (bzgl. $\eta_{\text{A kor.}}$. Strom-Spannungs-Kurven, $T = 20^\circ\text{C}$; Pfeile zeigen den Bereich der Auswertung).

zentration bei der gleichen Stromdichte auftritt. Bei noch höheren Stromdichten flachen die Kurven wieder ab. die Höhe derselben nimmt in der Reihenfolge $(\text{NH}_4)^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ zu. Zur Deutung dieser Kurvenform kann nach FISCHER (23) an eine "Depolarisation der Metallabscheidung durch Legierungsbildung" gedacht werden, d.h. die Alkali-Ionen sowie $(\text{NH}_4)^+$ bilden bei einer bestimmten Stromdichte mit dem Kathodenmetall eine intermediäre Legierung, die bei höheren Stromdichten dann wieder aufgelöst wird. Die Legierungsbildung verläuft unter erheblicher Depolarisation, so daß nicht erst das erheblich negativere Galvanipotentia! der Alkali-Ionen erreicht werden muß. Die hier geschilderte Kurvenform wird auch von SCHULDINER (24) an Pt in $0,1\text{n-H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{n-K}_2\text{SO}_4$ gefunden, wobei im Bereich der Stufe ein steiler Anstieg der Doppelschichtkapazität gefunden wurde. Dem entspricht wohl eine von uns im Oszillographen beobachtete starke Veränderung der Schabcharakteristik der Überspannung im Bereich des steilen Anstiegs. Dieses Phänomen wurde von uns nicht weiter untersucht, da wir nur an den Veränderungen der Überspannung im Gebiet der Gültigkeit der Tafel-Gleichung interessiert waren.

Wie sich bei der Diskussion der Ergebnisse zeigen wird, erlaubt die Auswertung von Messungen der hier geschilderten Art Aussagen über das Verhalten der Doppelschicht, den Ursprung des entladenen Protons und die Reaktionsordnung.

In Tab. VIII^{*)} sind die Tafelparameter für die verschie-

*) Eine Auswertung nach unserem üblichen Ansatz erschien für Silber in $0,01\text{m-H}_2\text{SO}_4 + 1\text{m}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht mehr sinnvoll: durch die Stufe bei kleinen Stromdichten und den Einfluß der $(\text{NH}_4)^+$ -Ionen bei höheren Stromdichten (s. Abb. 13) ist der Gültigkeitsbereich der Tafel-Geraden zu stark eingeengt. Die für die Diskussion benötigten Werte wurden deshalb hier direkt den Strom-Spannungs-Kurven in einem Gebiet mit vernachlässigbarem Ohm'schen Spannungsabfall entnommen.

Elektrode	x	-a (mV)	b (mV)	α	$-\log j_0$	Auswertungs- bereich ($-\log j$)
Gold	1,0	627 ± 3	103 ± 1	$0,567 \pm 0,006$	$6,10 \pm 0,04$	$2,4 - 0,7$
	0,1	736 ± 11	130 ± 4	$0,447 \pm 0,011$	$5,65 \pm 0,06$	$3,0 - 1,4$
	0,01	873 ± 15	168 ± 3	$0,346 \pm 0,006$	$5,18 \pm 0,06$	$3,2 - 2,1$
Silber- Gold V	1,0	650 ± 12	113 ± 5	$0,517 \pm 0,024$	$5,76 \pm 0,15$	$2,4 - 0,7$
	0,1	689 ± 5	120 ± 1	$0,487 \pm 0,001$	$5,77 \pm 0,06$	$3,0 - 1,4$
	0,01	802 ± 14	146 ± 4	$0,399 \pm 0,011$	$5,49 \pm 0,06$	$3,2 - 2,1$
Silber	1,0	1044 ± 13	129 ± 7	$0,450 \pm 0,021$	$8,10 \pm 0,29$	$2,3 - 0,6$
	0,1	1157 ± 14	168 ± 13	$0,371 \pm 0,025$	$7,36 \pm 0,53$	$2,5 - 1,1$
	0,01		Auswertung nach der Tafelgleichung nicht möglich			

Tab. VIII pH-Abhängigkeit der Überspannungsparameter an Silber, Gold und einer Silber-Gold-Legierung (50 Atom-% Gold) in x m-Schwefelsäure + 1 Mol/l Ammoniumsulfat ($T = 20^\circ\text{C}$).

denen Metalle und Lösungen sowie der Bereich der Auswertung angegeben.

d) Temperaturabhängigkeit der Überspannung für das System Silber-Gold

In Tab. IX sind die Ergebnisse unserer Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Überspannung am System Silber-Gold aufgeführt. Diese Messungen sind bei jeweils vier Temperaturen im Bereich von 8 - 50°C in 1 molarer Schwefelsäure durchgeführt worden. Da sich dabei Versuchskathode und Vergleichselektrode auf verschiedenen Temperaturen befanden, wurden die gemessenen Überspannungswerte mit Hilfe einer empirischen Eichfunktion, wie sie bei GOSSNER (4) angegeben ist, korrigiert. In Tab. IX sind die korrigierten a-Werte (= Überspannung bei 1 A/cm²) aufgeführt. Aus den ebenfalls dort angegebenen b-Werten wurde der Durchtrittsfaktor $\alpha = \frac{2.3RT}{bF}$ für die verschiedenen Temperaturen berechnet. Der Wert der effektiven Austauschstromdichte j_0 ist nach der Formel $a = b \cdot \log j_0$ aus a und b für verschiedene Temperaturen berechnet. Die in Tab. IX aufgeführten Fehler sind das Mittel der Abweichung der Einzelmessung vom arithmetischen Mittelwert. Die Strom-Spannungs-Kurven wurden zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und 1 A/cm² ausgewertet.

In Abb. 14 - 16 sind a, α und $\log j_0$ bei 20°C für die verschiedenen Legierungen des Systems Silber-Gold dargestellt. Es ergibt sich ein sehr starker Abfall der (nega-

Silber- Gold-Leg.	Atom-% Gold	Temp. (°C)	-a (mV)	b (mV)	α	-log j ₀	C (Ω cm ²)	n
Silber	0	13	1015 ± 10	101 ± 5	0,559 ± 0,021	10,03 ± 0,36	0,113 ± 0,004	8
		20,5	1015 ± 11	106 ± 8	0,558 ± 0,045	9,67 ± 0,69	0,097 ± 0,006	11
		36,5	953 ± 10	101 ± 4	0,607 ± 0,024	9,43 ± 0,39	0,086 ± 0,012	6
		48,5	913 ± 10	102 ± 5	0,630 ± 0,032	9,02 ± 0,46	0,081 ± 0,008	7
Silber aus "Ruhe- wertsmessung"	0	14	1002 ± 1	102 ± 2	0,557 ± 0,009	9,82 ± 0,14	0,100 ± 0,003	4
		24	972 ± 2	98 ± 3	0,602 ± 0,016	9,95 ± 0,27	0,089 ± 0,004	4
		36,5	946 ± 12	99 ± 5	0,616 ± 0,038	9,58 ± 0,42	0,076 ± 0,003	6
		47,5	893 ± 4	95 ± 4	0,672 ± 0,030	9,45 ± 0,36	0,062 ± 0,009	3
I	10	12,5	758 ± 5	122 ± 2	0,463 ± 0,006	6,20 ± 0,11	0,155 ± 0,008	6
		21	727 ± 5	121 ± 3	0,482 ± 0,011	6,02 ± 0,10	0,130 ± 0,002	4
		35	707 ± 6	124 ± 2	0,494 ± 0,008	5,72 ± 0,09	0,108 ± 0,006	6
		50	703 ± 4	126 ± 1	0,510 ± 0,005	5,59 ± 0,06	0,112 ± 0,005	6
II	20	12	707 ± 2	119 ± 2	0,475 ± 0,007	5,94 ± 0,08	0,151 ± 0,006	5
		21,5	720 ± 10	123 ± 3	0,474 ± 0,012	5,85 ± 0,09	0,154 ± 0,006	7
		34,5	689 ± 5	128 ± 3	0,476 ± 0,012	5,39 ± 0,13	0,112 ± 0,006	6
		47,5	681 ± 7	138 ± 3	0,459 ± 0,011	4,93 ± 0,08	0,090 ± 0,006	5
		50	664 ± 8	138 ± 2	0,464 ± 0,007	4,81 ± 0,06	0,090 ± 0,005	5

Tab. IX Temperaturabhängigkeit der Überspannungsparameter am Legierungssystem Silber-Gold. (1m-Schwefelsäure, n = Anzahl der Messungen).

Silber-
Gold-Leg. Atom-% Temp.
Gold (°C)

		-a (mV)	b (mV)	α	$-\log j_0$	$C (\Omega \text{ cm}^2)$	n
III	30	681 ± 3	109 ± 3	0,513 ± 0,011	6,24 ± 0,12	0,145 ± 0,003	4
	10	669 ± 3	111 ± 2	0,520 ± 0,007	6,02 ± 0,08	0,131 ± 0,005	6
	18,5	660 ± 5	117 ± 2	0,521 ± 0,009	5,64 ± 0,06	0,122 ± 0,005	5
	35	643 ± 4	125 ± 2	0,510 ± 0,010	5,15 ± 0,12	0,098 ± 0,009	3
IV	40	649 ± 5	110 ± 1	0,509 ± 0,003	5,92 ± 0,04	0,168 ± 0,003	6
	9	634 ± 4	114 ± 2	0,507 ± 0,008	5,55 ± 0,07	0,126 ± 0,001	5
	19,5	619 ± 4	119 ± 1	0,518 ± 0,005	5,25 ± 0,04	0,122 ± 0,017	5
	35	612 ± 6	133 ± 4	0,478 ± 0,014	4,60 ± 0,09	0,083 ± 0,003	4
V	50	649 ± 6	115 ± 1	0,490 ± 0,004	5,64 ± 0,05	0,150 ± 0,002	5
	11	627 ± 7	112 ± 1	0,515 ± 0,005	5,58 ± 0,09	0,122 ± 0,003	4
	18	647 ± 8	117 ± 2	0,497 ± 0,011	5,51 ± 0,07	0,147 ± 0,004	3
	21	619 ± 6	119 ± 4	0,513 ± 0,018	5,20 ± 0,14	0,124 ± 0,009	5
VI	48	601 ± 3	121 ± 3	0,528 ± 0,013	4,98 ± 0,13	0,107 ± 0,006	5
	60	629 ± 2	109 ± 2	0,515 ± 0,007	5,79 ± 0,07	0,124 ± 0,005	4
	9	620 ± 3	113 ± 1	0,514 ± 0,002	5,50 ± 0,02	0,105 ± 0,003	4
	19,5	605 ± 3	122 ± 2	0,496 ± 0,009	4,94 ± 0,08	0,097 ± 0,002	5
	35	593 ± 6	123 ± 7	0,521 ± 0,026	4,85 ± 0,21	0,086 ± 0,007	5
	48						

Fortsetzung von Tab. IX

Silber- Gold-Leg.	Atom-% Gold	Temp. (°C)	-a (mV)	b (mV)	α	$-\log j_0$	$C (\Omega \text{ cm}^2)$	n
VII	70	10	637 $\pm$ 4	110 $\pm$ 4	0,504 $\pm$ 0,016	5,73 $\pm$ 0,16	0,134 $\pm$ 0,009	6
		20	624 $\pm$ 3	114 $\pm$ 1	0,507 $\pm$ 0,007	5,45 $\pm$ 0,04	0,132 $\pm$ 0,003	6
		34	606 $\pm$ 9	121 $\pm$ 7	0,505 $\pm$ 0,030	5,01 $\pm$ 0,22	0,111 $\pm$ 0,006	6
		48,5	582 $\pm$ 4	131 $\pm$ 2	0,488 $\pm$ 0,007	4,47 $\pm$ 0,05	0,090 $\pm$ 0,003	4
VIII	80	12	630 $\pm$ 5	115 $\pm$ 2	0,492 $\pm$ 0,008	5,47 $\pm$ 0,07	0,143 $\pm$ 0,008	4
		20,5	622 $\pm$ 5	119 $\pm$ 2	0,486 $\pm$ 0,008	5,21 $\pm$ 0,05	0,154 $\pm$ 0,025	6
		36	590 $\pm$ 8	121 $\pm$ 3	0,508 $\pm$ 0,012	4,87 $\pm$ 0,10	0,094 $\pm$ 0,004	5
		48,5	588 $\pm$ 6	125 $\pm$ 2	0,510 $\pm$ 0,011	4,74 $\pm$ 0,12	0,083 $\pm$ 0,005	3
XI	90	11,5	636 $\pm$ 4	118 $\pm$ 3	0,477 $\pm$ 0,010	5,39 $\pm$ 0,09	0,140 $\pm$ 0,002	4
		21	616 $\pm$ 2	122 $\pm$ 3	0,478 $\pm$ 0,011	5,06 $\pm$ 0,12	0,127 $\pm$ 0,005	4
		35	588 $\pm$ 9	121 $\pm$ 5	0,506 $\pm$ 0,019	4,87 $\pm$ 0,11	0,118 $\pm$ 0,011	5
		49	573 $\pm$ 5	125 $\pm$ 3	0,511 $\pm$ 0,013	4,59 $\pm$ 0,15	0,108 $\pm$ 0,008	6
Gold	100	12	640 $\pm$ 2	109 $\pm$ 2	0,520 $\pm$ 0,010	5,90 $\pm$ 0,10	0,156 $\pm$ 0,008	6
		20	634 $\pm$ 8	113 $\pm$ 4	0,516 $\pm$ 0,018	5,64 $\pm$ 0,16	0,161 $\pm$ 0,015	6
		35	610 $\pm$ 8	116 $\pm$ 5	0,526 $\pm$ 0,024	5,26 $\pm$ 0,20	0,113 $\pm$ 0,009	8
		49	586 $\pm$ 4	121 $\pm$ 1	0,528 $\pm$ 0,005	4,85 $\pm$ 0,07	0,087 $\pm$ 0,001	3

Fortsetzung von Tab. IX

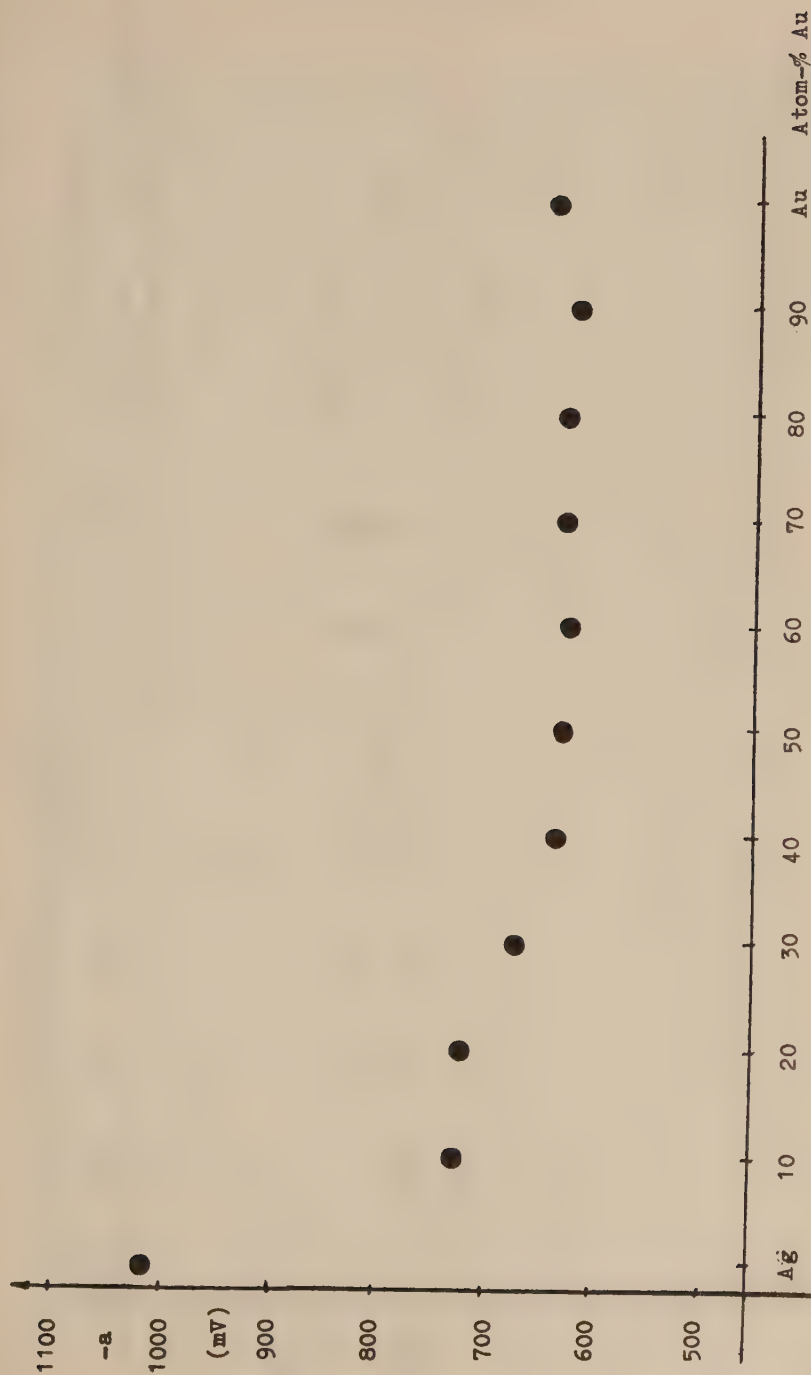


Abb. 14 Tafel-Konstante a (= Überspannung bei 1 A/cm^2) für das System Silber-Gold bei Raumtemperatur.

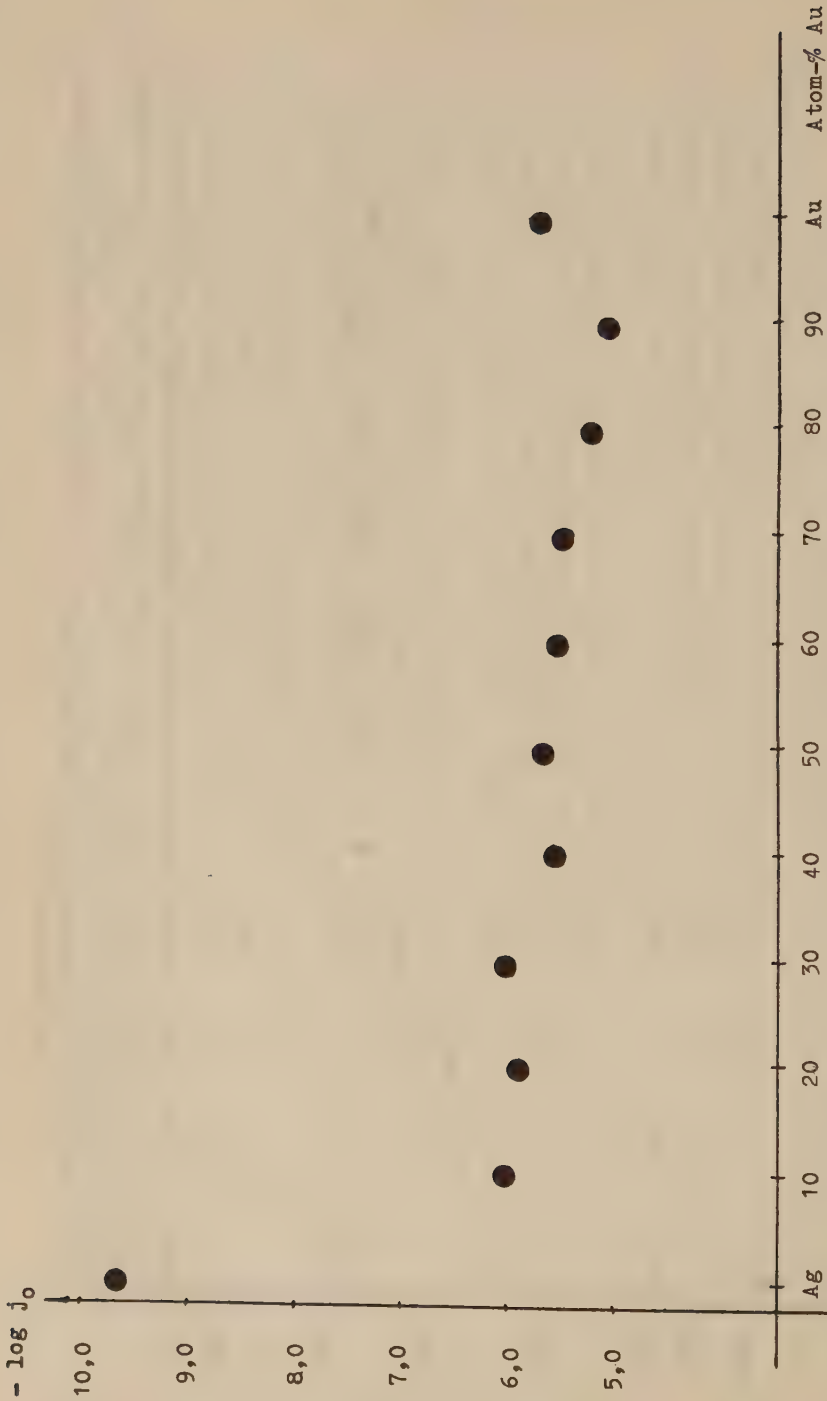


Abb. 15 Logarithmen der "effektiven Austauschstromdichte" j_0 für das System Silber-Gold bei Raumtemperatur.

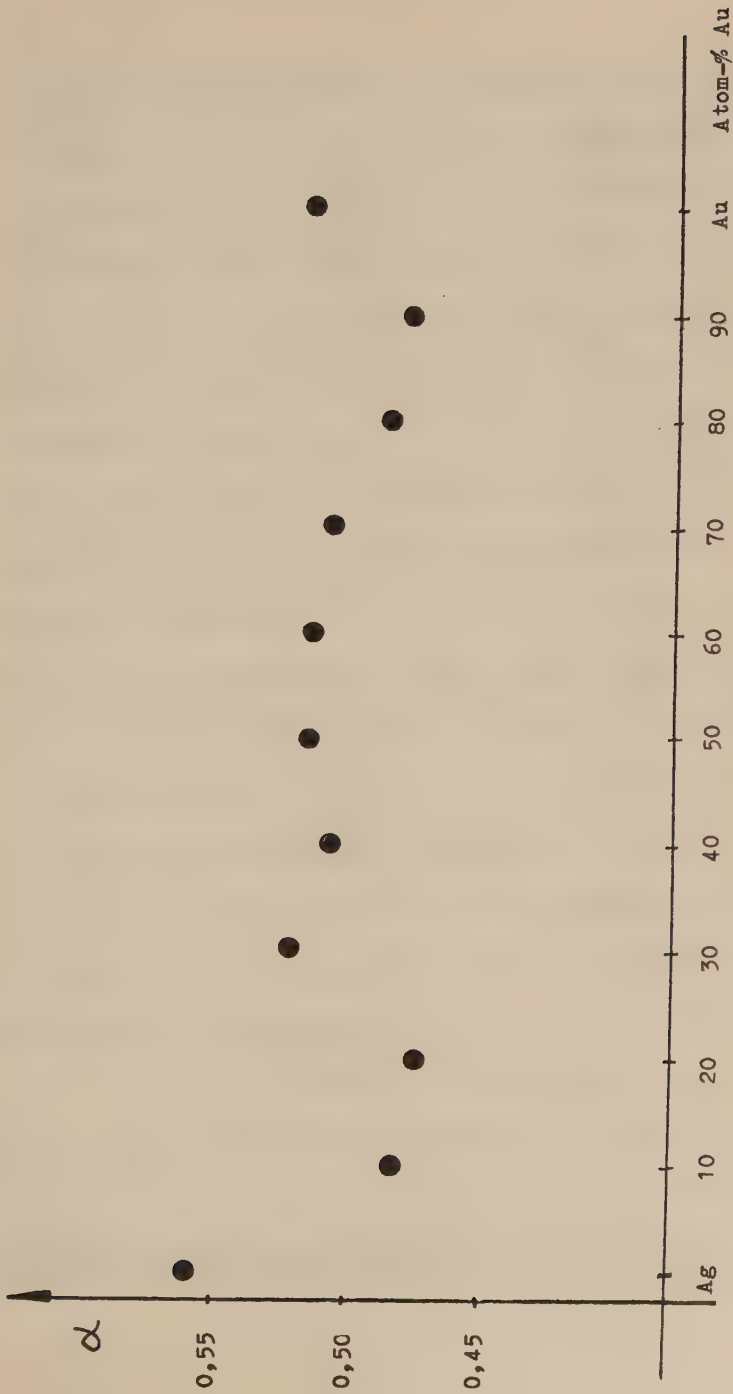


Abb. 16 Durchtrittsfaktor α für das System Silber-Gold bei Raumtemperatur.

tiven) Überspannung und des negativen Logarithmus der effektiven Austauschstromdichte vom Silber zu den Silber-Gold-Legierungen. Die Überspannung ändert sich beim Übergang vom Silber zur Legierung vom 10 Atom-% Gold bereits um ungefähr 300 mV, erfährt dann eine geringere stetige Änderung um ungefähr 100 mV bis zur Legierung mit 90 Atom-% Gold und steigt dann anscheinend wieder ganz leicht zum Gold. Der Verlauf von $\log j_0$ gleicht diesem Verhalten. Die a - und $\log j_0$ -Werte verschieben sich mit steigender Temperatur zu positiveren Werten. In Tab. X sind für das System Silber-Gold die Werte von a , b , α und $\log j_0$ für 20°C, sowie die Werte der Temperaturabhängigkeit von a und α zusammengestellt. Die Größen $\frac{\partial a}{\partial T}$ und $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ haben für Silber den höchsten Wert ($+ 3,8 \frac{\text{mV}}{\text{Grad}}$ bzw. $2 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$).*) Die Temperaturabhängigkeit der Überspannung ist bei den Kathoden mit 20 - 100 Atom-% Gold ungefähr gleich ($\sim 1,1 \frac{\text{mV}}{\text{Grad}}$). Bei den gleichen Kathoden ist die Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α sehr klein oder Null. (Die Kathoden mit 50 und 90 Atom-% Gold bilden hier scheinbar eine Ausnahme; eine spätere Diskussion dieser Verhältnisse wird zeigen, daß die etwas höhere Temperaturabhängigkeit von α bei diesen beiden Kathoden vorgetäuscht ist.)

In Tab. IX ist auch die Widerstandskonstante C aufgeführt. In Tab. XI ist in Analogie zu Tab. V und VI das Produkt

*) Diese Werte wurden mit der vereinfachenden Annahme einer linearen Temperatur-Abhängigkeit gewonnen.

Silber-Gold- Legierung	-a (mV)	b (mV)	α	$-\log j_0$	$\frac{\partial a}{\partial T} \left(\frac{\text{mV}}{\text{Grad}} \right)$	$\frac{\partial \alpha}{\partial T} \left(\text{Grad}^{-1} \right)$
Silber	1015 $\pm$ 11	106 $\pm$ 8	0,558	9,67 $\pm$ 0,69	3,8	2,0 $\cdot$ 10 ⁻³
I	727 $\pm$ 5	121 $\pm$ 3	0,482	6,02 $\pm$ 0,10	2,2	1,2
II	720 $\pm$ 10	123 $\pm$ 3	0,474	5,85 $\pm$ 0,09	0,7	0
III	669 $\pm$ 3	111 $\pm$ 2	0,520	6,02 $\pm$ 0,09	1,0	0,2
IV	634 $\pm$ 4	114 $\pm$ 2	0,507	5,55 $\pm$ 0,07	0,9	0,3
V	647 $\pm$ 8	117 $\pm$ 2	0,497	5,51 $\pm$ 0,07	1,2	0,9
VI	620 $\pm$ 3	113 $\pm$ 1	0,514	5,50 $\pm$ 0,02	0,9	0,2
VII	624 $\pm$ 3	114 $\pm$ 1	0,507	5,45 $\pm$ 0,04	1,2	0
VIII	622 $\pm$ 5	119 $\pm$ 2	0,486	5,21 $\pm$ 0,05	1,0	0,5
IX	616 $\pm$ 2	122 $\pm$ 3	0,478	5,06 $\pm$ 0,12	1,7	0,9
Gold	634 $\pm$ 8	113 $\pm$ 4	0,516	5,64 $\pm$ 0,16	1,4	0,2

Tab. X Die Werte von a, b, α und $\log j_0$ bei Raumtemperatur und von $\frac{\partial a}{\partial T}$ und $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ zwischen 8 und 50°C für das System Silber-Gold.

von Widerstandskonstante C und spezifischer Leitfähigkeit κ für die verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Dabei wurden die für Silber erhaltenen C -Werte benutzt, die κ -Werte wurden in eigenen Messungen bestimmt. Auch hier ist $C \cdot \kappa$ eine Konstante, der Mittelwert stimmt gut mit dem in Tab. V bzw. VI erhaltenen überein. Das Produkt $C \cdot \kappa$ ergibt sich also auch hier als eine von der Konzentration des Elektrolyten, der Temperatur sowie dem Metall unabhängige Konstante.

Tabelle XI

Widerstandskonstante C und spez. Leitfähigkeit κ in Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Temperatur (Silber).

$T^{\circ}\text{C}$	$C \text{ (}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$	$(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$C \cdot \kappa 10^2 \text{ (cm)}$
13	0.111	0.337	3,74
20.5	0.097	0.373	3,62
36.5	0.086	0.429	3,69
48.5	0.081	0.475	3,85

$$\overline{C \cdot \kappa} = 3,73 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

D) Diskussion der Ergebnisse

I) } -Potential und pH-Abhängigkeit der Überspannung

1) Messungen in reinen Säurelösungen

Die pH-Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung war bis jetzt - abgesehen von Untersuchungen am Quecksilber (25,26) - selten Gegenstand genauerer Messungen in einem größeren Konzentrationsbereich. An Gold (und Kupfer) gibt es unseres Wissens außer Messungen unserer Arbeitsgruppe in 0,01m - 8m Schwefelsäure (4,8) nur Messungen in verdünnter Salzsäure (27, 28). Für Silber werden in der Literatur nur Messungen von BOCKRIS und CONWAY (16) diskutiert, deren Ergebnisse jedoch nicht mit der heute allgemein anerkannten Theorie von FRUMKIN (17) vereinbar sind. Die oben erwähnten Messungen an Gold und Kupfer stimmen dagegen sehr gut mit dieser Theorie überein. Mißt man die Überspannung bei nur einer Konzentration eines Elektrolyten, dann erhält man keine genaue Information über den Betrag der kontaktchemisch maßgebenden Überspannung, da Größe und Vorzeichen des immer mitgemessenen } -Potentials unbekannt bleiben. Besonders bei vergleichenden Messungen der Wasserstoffüberspannung an verschiedenen Metallelektroden ist es unerlässlich, die pH-Abhängigkeit näher zu untersuchen, worauf GOSSNER (4) besonders hingewiesen hat. Es ist nämlich nur bei annähernd gleichen Verhältnissen ein Vergleich der katalytischen Eigenschaften möglich. Wie bei der Diskussion der

experimentellen Aktivierungsenergien gezeigt wird, enthalten diese bei nicht-verschwindendem η -Potential immer einen Beitrag der diffusen Doppelschicht. Über die Größe dieses Beitrages wurden zuerst von JOSHI, MEHL und PARSONS (29) detaillierte Berechnungen vorgenommen. Daß auch der experimentelle Häufigkeitsfaktor einen Beitrag der diffusen Doppelschicht enthält, falls $\eta \neq 0$, wurde bis jetzt nicht beachtet.

Die Vorstellungen über den Bau der Doppelschicht und ihre Gesetzmäßigkeiten sind von DELAHAY (15) in seinem Buch: "Double Layer and Electrode Kinetics" ausführlich dargestellt worden. Es werden deshalb hier nur die für die Diskussion unserer Ergebnisse wichtigsten Gesetzmäßigkeiten ohne nähere Ableitungen angeführt; im übrigen sei auf die Theorie von FRUMKIN (17) und die Diskussion unserer früheren Messungen in (4) und (8) verwiesen.

Das η -Potential ist definiert als das Potential der potential bestimmenden Kationen im kleinstmöglichen Abstand von der Oberfläche der Elektrode. Ist die Aktivität der H_3O^+ -Ionen in der Lösung gleich a_{H^+} , dann erhält man für die Aktivität der reagierenden Teilchen in der Doppelschicht nach FRUMKIN:

$$I.1. \quad a_{H^+} = a_{H^+} \exp \left(- \frac{\eta F}{RT} \right)$$

Durch das η -Potential wird auch die wirksame Potentialdifferenz, die die Durchtrittsströmdichte bestimmt, verändert und zwar ergibt sich:

$$I.2. \quad \xi = \xi - \eta$$

Mit diesen Modifikationen ergibt sich für die Überspannung bzw. das Potential:

$$\eta = - \frac{RT}{\alpha F} \ln j - \frac{1-\alpha}{\alpha} \left\} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \text{const.}$$

$$\xi = \eta + \bar{\xi} = \eta + \bar{\xi}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \}$$

I.3.

$$\xi = - \frac{RT}{\alpha F} \ln j - \frac{1-\alpha}{\alpha} \left\} + \frac{RT}{\alpha F} \ln a_{H^+} + \text{const.}$$

$$\bar{\xi}^0 = \text{abs. Normalpotential.}$$

Gl.I.3. gelten für geschwindigkeitsbestimmenden Volmer-Schritt und bei hohen Bedeckungsgraden auch für geschwindigkeitsbestimmenden Horiuti-Schritt. Einer dieser beiden Schritte ist an Silber und Gold geschwindigkeitsbestimmend, wie aus den betreffenden Tafel-Steigungen ersehen werden kann.

(s. Tab. I und IX).

Aus Gl.I.3. lassen sich nun zwei Grenzfälle berechnen:

1) Verdünnte Lösungen

Aus dem Ansatz für die Ladung der diffusen Doppelschicht ergibt sich für den Fall von verdünnten Lösungen ohne Zusatz von neutralen Salzen unter der Voraussetzung - $\left\} \gg \frac{RT}{F}$ nach FRUMKIN (17) folgender Ausdruck für das }-Potential:

$$\text{I.4. } \left\} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \text{const.}$$

Setzt man Gl.I.4. in Gl.I.3. ein, dann ergibt sich:

$$\text{I.5. } \eta = \text{const. für } j = \text{const.}$$

$$\text{und I.6. } \log j_0 = \text{const. für } \eta = 0$$

Unsere Messungen brachten nun folgende Ergebnisse:

α) Wie Abb. 10 und 12 auf S. 51 und Tab. XII^{*)} zeigen, ist die Überspannung an Kupfer, Silber und Gold in Übereinstimmung mit der Theorie von FRUMKIN im Bereich verdünnter Lösungen unabhängig von deren Konzentrationen. Die Grenze, bis zu der diese Unabhängigkeit gilt, liegt für Kupfer und Gold fast genau bei der Wasserstoffionenaktivität $a_{H^+} = 1$, sie ist für Silber in Schwefelsäure zu etwas höheren Säurekonzentrationen verschoben ($\sim 3m$), während sie in Salzsäure etwas unterhalb der Säurekonzentration $c = 1 \text{ Mol/l}$ ($\sim 0,4m$) liegt.

β) Innerhalb der in Tab. XII angegebenen Grenzen ist auch $\log j_0$ unabhängig von der Konzentration.

γ) Innerhalb derselben Grenzen ist auch der Durchtrittsfaktor α für Gold und Kupfer konstant; für Silber ist er in Schwefelsäure (mit Ausnahme der höchsten hier untersuchten Konzentration $7m$) und in Salzsäure im gesamten Konzentrationsbereich konstant.

*) Tab. XII sind neben den Ergebnissen unserer Messungen an Silber auch die Ergebnisse früherer Messungen an den homologen Metallen Gold und Kupfer aufgeführt (4,8). Es ist jeweils der Bereich, innerhalb dessen die Überspannung unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten ist, angegeben.

Tabelle XII

Mittelwerte der Tafelparameter für Gold, Kupfer und Silber im Gebiet verdünnter Lösungen.

	$\overline{a}$ (mV)	$\overline{b}$ (mV)	$\overline{\alpha}$	$\overline{-\log j_0}$	Konz.- Bereich (mol/l)
Gold (H_2SO_4)	599 ± 3	103 ± 1	0,57	$5,81 \pm 0,04$	0,01 - 1,0
Kupfer(H_2SO_4)	722 ± 5	107 ± 1	0,55	$7,23 \pm 0,02$	0,01 - 1,0
Silber(H_2SO_4)	967 ± 4	100 ± 2	0,59	$9,70 \pm 0,18$	0,01 - 3,0
Silber(HCL)	1010 ± 6	111 ± 3	0,53	$9,12 \pm 0,35$	0,01 - 0,4

2) Konzentrierte Säurelösungen

In diesem Grenzfall kann man annehmen, daß das } -Potential sehr klein und konstant ist. Gl.I.3. vereinfacht sich dann für $j = \text{const.}$ zu:

$$\text{I.7. } \eta = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \text{const.}$$

Die Überspannung sollte also in diesem Grenzfall mit zunehmender Aktivität der H_3O^+ -Ionen positiver werden. Aus Abb. 10 und 12 (s.S. 51) und Tab. IV und VII ist zu sehen, daß in Entsprechung dazu und zu den Befunden für Kupfer und Gold in Schwefel- und Salzsäure die Überspannung mit zunehmender Konzentration der Säure positiver wird.

Für die effektive Austauschstromdichte j_0 ergibt sich mit obiger Voraussetzung über das } Potential:

$$\text{I.8. } \log j_0 = (1 - \alpha) \log a_{H^+} + \text{const.}$$

$\log j_0$ sollte also ebenfalls mit steigender Aktivität der

H_3O^+ -Ionen positiver werden. Unsere Messungen ergaben auch einen solchen Anstieg des Wertes von $\log j_0$ mit steigender Konzentration der Säuren (s. Tab. IV und VII). Die Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors α von der Konzentration ist in konzentrierteren Lösungen für Gold und Kupfer anders als für Silber. Während bei den erstgenannten Metallen α anscheinend steigt, sobald das $\}$ -Potential konstant geworden ist, ist α bei Silber sowohl in Schwefel- als auch in Salzsäure über den ganzen hier untersuchten Konzentrationsbereich eine Konstante (wenn man von dem Wert in 7m H_2SO_4 absieht).*)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß nach den vorliegenden Befunden die FRUMKIN'sche Theorie der pH-Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung an Silber, Gold und Kupfer voll erfüllt ist. Das übereinstimmende Verhalten der homologen Metalle einerseits und die Übereinstimmung der Ergebnisse für Schwefelsäure und Salzsäure andererseits lassen die Messungen von BOCKRIS und CONWAY (16) an Silber und ihre Deutung fragwürdig erscheinen. Auch ein besonderer Einfluß des Chlorid-Ions ist - wenigstens im Bereich oberhalb der Stufe - für Silber nicht gefunden worden.

Bezüglich des Systems Silber-Gold, über das in dieser Arbeit berichtet werden soll, ergibt sich, daß sich die

*) Der Unterschied der Mittelwerte von α in Schwefelsäure ($\bar{\alpha} = 0,59$) und Salzsäure ($\bar{\alpha} = 0,53$) könnte seinen Ursprung in kleineren Unterschieden in der Struktur der Doppelschicht haben.

beiden Ausgangsmetalle im Bau der Doppelschicht wohl nicht sehr unterscheiden können. Das η -Potential ist in 1m-Schwefelsäure für Gold sehr klein und konstant, für Silber ist es wohl nur um einige mV größer, wie sich aus der von uns gefundenen Grenzkonzentration $3m$ und Gl.I.4. ergibt.

b) Messungen in verdünnten Lösungen unter Zusatz von Fremdelektrolyt

Nachdem durch Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Überspannung in reinen Säurelösungen Aussagen über die ungefähre Größe des η -Potentials in 1m-Schwefel- bzw. Salzsäure gemacht werden konnten, wurden Messungen in verdünnten Lösungen unter Zugabe eines Überschusses von Leitsalz vorgenommen. Diese Messungen können Aussagen über das Vorzeichen des η -Potentials geben, sie liefern eine Entscheidung über die Herkunft des entladenen Protons, des weiteren kann aus ihnen die Reaktionsordnung ermittelt werden.

Nach Gl.I.3. muß sich die Strom-Spannungs-Kurve auch bei konstanter H^+ -Konzentration bei Zusatz von Fremdelektrolyt verschieben, wenn durch diesen Zusatz der Wert des η -Potentials verändert wird. Für konstante Stromdichte und konstantes a_{H^+} lautet Gl.I.3.:

$$I.9. \quad \eta = \text{const} - \frac{1-\alpha}{2}$$

Bei Zugabe von Alkalisulfaten zu verdünnter Schwefelsäure (0,01m und 0,1m) beobachteten wir für Gold (4,8) und für Silber eine Verschiebung der Überspannung zu negativeren

Werten. Ein Zusatz von Neutralsalzen bewirkt eine Verkleinerung des Betrages des $\}$ -Potentials. Die von uns festgestellte Verschiebung der Überspannung bedeutet also, daß das $\}$ -Potential in unseren Meßbereichen negativ ist.

Bei Zugabe von 1 Mol/l Ammoniumsulfat zu 1 Mol/l Schwefelsäure trat keine Veränderung der Überspannung ein; in 1 molarer Schwefelsäure ist das $\}$ -Potential also schon sehr klein und konstant, was wir ja auch schon bei unseren Untersuchungen reiner Schwefelsäurelösungen gefunden hatten.

Das an der Kathode entladene Proton kann aus dem Hydroniumion oder aus dem Wassermolekel stammen. Für stärker saure Elektrolyten und nicht zu hohe Stromdichten ist zu erwarten, daß Wasserstoffionen entladen werden, während in alkalischen Lösungen das Wassermolekül das zu entladene Proton liefert. Im übrigen muß stets mit einer Überlagerung beider Fälle gerechnet werden.

Für die Überspannung η bzw. das Potential ε ergeben sich bei der Entladung von Hydroniumionen die Gl.I.3.:

$$\eta = - \frac{RT}{\alpha F} \ln j - \frac{1-\alpha}{\alpha} \left\{ + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \text{const.} \right.$$

$$\varepsilon = - \frac{RT}{\alpha F} \ln j - \frac{1-\alpha}{\alpha} \left\{ + \frac{RT}{\alpha F} \ln a_{H^+} + \text{const.} \right.$$

während man für die Entladung von Wassermolekeln die Gl.I.10. erhält:

$$\eta = - \frac{RT}{\alpha F} \ln j + \left\{ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \text{const.} \right.$$

I.10.

$$\varepsilon = - \frac{RT}{\alpha F} \ln j + \left\{ + \text{const.} \right.$$

Eine Entscheidung über die Herkunft des entladenen Protons

ist also leicht zu fällen: Bei konstanter Stromdichte j und konstantem ξ -Potential (Überschuß eines Fremelektrolyt) muß die Überspannung mit steigender Aktivität der Wasserstoffionen positiver werden, falls das Hydroniumion die Protonenquelle ist.

Die Ergebnisse unserer Versuche, bei denen die Überspannung in x m-Schwefelsäure ($x = 0,01, 0,1$ und $1,0$) unter Zusatz von 1 m-Ammoniumsulfat für Silber, Gold und eine Silber-Gold Legierung (50 Atom-% Gold) gemessen wurde, sind in Tab. VIII (s.S.62) aufgeführt. Abb. 13 zeigt als Beispiel die bzgl. η korrigierten Strom-Spannungs-Kurven für Gold; es ergibt sich eine Verschiebung der Überspannung zu positiveren Überspannungswerten bei steigender Aktivität der Wasserstoffionen. In Abb. 17 ist dieser Sachverhalt noch einmal etwas deutlicher für alle drei untersuchten Metalle dargestellt, aufgetragen ist die Überspannung in Abhängigkeit von $\log a_{H^+}$. Es ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log a_{H^+}} \right)_{j, \xi} > 0$$

Es werden also Hydroniumionen entladen.

Untersucht man bei konstantem Potential ξ und konstantem ξ -Potential die Abhängigkeit der Stromdichte ($\propto$ Reaktionsgeschwindigkeit) von der Aktivität der Wasserstoffionen, dann kann man die Reaktionsordnung nach dem Wasserstoffion ermitteln. Dies ist in Abb. 18 geschehen, es ergeben sich Werte nahe bei $+1$.*) Aus Gl. I.3. erhält man:

*) Da das Absolutpotential ξ unbekannt ist, wurden die Stromdichten in Abb. 18 bei einem relativen Potential $\xi_{rel} = \eta + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$ bestimmt.

$$\begin{aligned} \text{I.11. } \left(\frac{\partial \log j}{\partial \log a_{H^+}} \right)_{\xi} &= 1 - \frac{F}{2,3RT} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \log a_{H^+}} \right)_{\xi} \{ \xi - \} + \text{const.} \} \\ &= 1 - \text{const} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \log a_{H^+}} \right)_{\xi} \} \end{aligned}$$

Ein Wert von genau +1 kann nur erhalten werden, wenn der Durchtrittsfaktor α unabhängig von $\log a_{H^+}$ ist.

Es ist anzunehmen, daß die Ergebnisse obiger Untersuchungen für das ganze Legierungssystem Silber-Gold Gültigkeit haben. Insbesondere stellt sich heraus, daß Silber sich zumindest im Bereich oberhalb der Stufe in dem Vorzeichen des ξ -Potentials, der Herkunft des entladenen Protons und der Reaktionsordnung in keiner Weise von Gold unterscheidet.

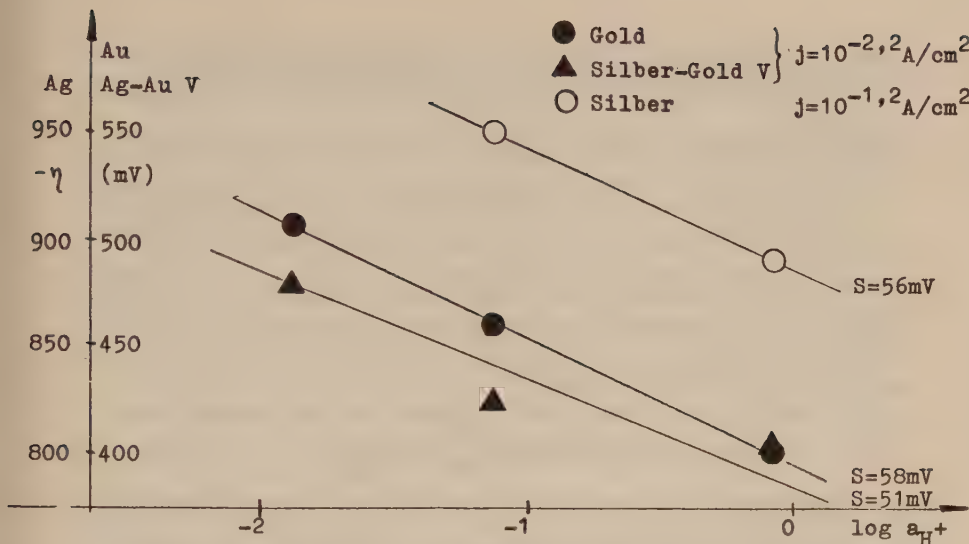


Abb. 17 Abhängigkeit der Überspannung von der Aktivität der Wasserstoffionen bei konstanter Stromdichte (S = Steigung der Geraden)

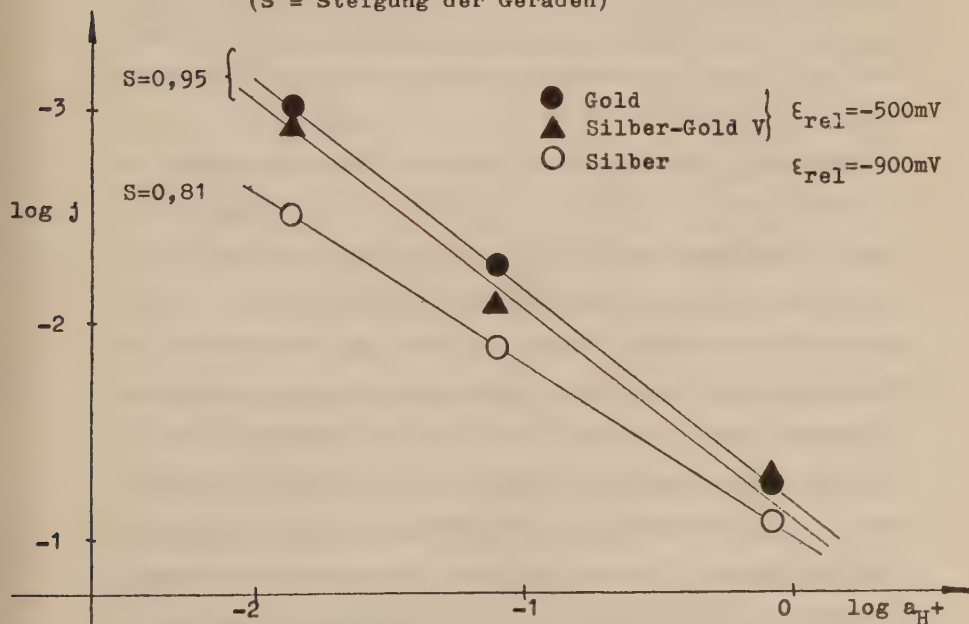


Abb. 18 Abhängigkeit der Stromdichte von der Aktivität der Wasserstoffionen bei konstantem Potential ϵ_{rel} (Reaktionsordnung)

$$(\epsilon_{rel} = \eta + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+})$$

II) Versuch der Deutung der Strom-Spannungs-Kurven für Silber

Eine mögliche Erklärung der Form der Strom-Spannungs-Kurven für Silber (s. Abb. 8, 9, 11) erhält man bei der Betrachtung des Durchtrittsfaktors α . Berechnet man aus Gl. I.3. (s.S. 75) den reziproken Wert der Tafel-Steigung unter der Annahme, daß das $\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\}$ -Potential von der Überspannung abhängen kann, dann ergibt sich:

$$\text{II.1.} \quad - \frac{\partial \ln j}{\partial \eta} = \frac{\alpha F}{RT} + \frac{(1-\alpha)F}{RT} \frac{\partial \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\}}{\partial \eta} = \frac{2,3}{b_{\text{exp}}}$$

Daraus folgt, daß nur dann der wahre Durchtrittsfaktor gemessen wird, wenn $\left. \begin{array}{l} \end{array} \right\}$ unabhängig von η ist.

In dem Fall, daß $\frac{\partial \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\}}{\partial \eta}$ eine Konstante ist, erhält man experimentell einen "effektiven Durchtrittsfaktor" α^* :

$$\text{II.2.} \quad \alpha^* = \alpha + (1-\alpha) \frac{\partial \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\}}{\partial \eta}$$

Ist dagegen $\frac{\partial \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\}}{\partial \eta} = f(\eta)$, dann wird der experimentelle Durchtrittsfaktor und damit die Tafelsteigung eine Funktion der Überspannung, und es sind gekrümmte Kurven zu erwarten, wie sie von uns für Silber gefunden wurden.

Bemerkenswert erscheint hierzu eine Arbeit von NECHAEV und BEK (31) aus dem Jahre 1966, in der allerdings die Kinetik der Abscheidung von Silber-Ionen aus Cyanid-Elektrolyten behandelt wird. In dieser Arbeit wird die Strom-Spannungs-Kurve u.a. so beschrieben: "Ein Abbiegen der Polarisationskurve bei $\xi = 0,7$ V wurde von einer Änderung des Durchtrittsfaktors hervorgerufen" und " α ändert sich bei $\xi \approx -0,45$ V und $-0,7$ V", also gerade bei Beginn und Ende der

von uns gefundenen Stufe. Als Grund für diese Veränderungen werden Änderungen in der Struktur der Doppelschicht, nicht aber in der Art des entladenen Teilchens angegeben. Letzteres konnte aus Messungen der Doppelschichtkapazität geschlossen werden. Dabei ergab sich auch, daß zwischen $\xi = -0,45$ V und $-0,7$ V die äußere Schicht der Doppelschicht aus Anionen bestand, während sie bei $-0,7$ V aus Kationen bestand. Diese Schlußfolgerungen erscheinen uns sehr vernünftig; sie können vielleicht auch auf die H_3O^+ -Abscheidung an Silber angewandt werden.

Die Abhängigkeit des ξ -Potentials von der Überspannung könnte z.B. die Folge einer spezifischen Adsorption von Anionen sein. Bei einer solchen verschiebt sich nach FRUMKIN (17) der Wert des ξ -Potentials zu negativeren Werten. Bei unseren Messungen an Silber in H_2SO_4 , HCl und $HClO_4$ wurde in allen Fällen die Stufe in der Strom-Spannungs-Kurve gefunden; sie war in HCl und $HClO_4$ steiler als in H_2SO_4 .

Da die Adsorption der Anionen bei negativeren Potentialen aufhört, ergeben sich hier wieder normale Tafel-Geraden. Der etwas höhere α -Wert für Silber ($0,56$ bei $20^\circ C$) rührt vielleicht auch schon davon her, daß hier ein effektiver Durchtrittsfaktor nach Gl. II.2. gemessen wird im Gegensatz zu den Legierungen, wo α bei ungefähr $0,52$ für $20^\circ C$ liegt. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven unterhalb der Stufe konnte nicht genau verfolgt werden; wahrscheinlich ergeben sich auch hier wieder Tafel-Geraden.

Die Stufe in der Strom-Spannungs-Kurve könnte insbesondere auch von einer Umkehr des Vorzeichens des }-Potentialen hervorgerufen sein. Dies würde bedeuten, daß in der Stufe des Potential der ladungsfreien Elektrode, das Lippmann-Potential, liegt. Das }-Potential hat bei Potentialen, die negativer als das Lippmann-Potential sind, negatives Vorzeichen, bei positiveren Potentialen positives Vorzeichen. Das Potential der ladungsfreien Elektrode kann gemessen werden, indem man einmal die Überspannung in einer reinen verdünnten Säurelösung, ein anderes Mal in einer verdünnten Säurelösung unter Zusatz eines Überschusses von (nicht spezifisch adsorbiertem) Leitsalz mißt, wodurch das }-Potential zu Null gemacht wird. Der Schnittpunkt beider Strom-Spannungs-Kurven ergibt das Lippmann-Potential.

Unsere Versuche ergaben für Silber in 0,01m bzw. 0,1m-Schwefelsäure unter Zugabe von 1m-Ammoniumsulfat einen Schnittpunkt der Kurven mit und ohne Leitsalz bei $E_h = -0,65$ V gegen die Wasserstoffelektrode. Dieses Potential liegt im oberen Teil der Stufe. Von FRUMKIN (32) werden Messungen von LEIKIS zitiert, bei denen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen an Silber in Natriumsulfat das Potential der ladungsfreien Elektrode bei $E_h = -0,7$ V gefunden wurde. RAMALEY und ENKE (33) stellen durch Kapazitätsmessungen an Silber in Perchlorat-Lösungen fest, daß die Silber-Elektrode wahrscheinlich bei $E_h = -0,7$ V ladungsfrei ist. FRUMKIN führt allerdings auch einen Wert von $E_h = +0,05$ V an (34).

Bemerkenswert ist vielleicht die Ähnlichkeit der für Silber erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven mit denen von KOLOTYRKIN et al. (35) für Blei in Salzsäure. Das Lippmann-Potential, das für Blei bei $E_h = -0,67V$ liegen soll (34), liegt auch bei diesen Messungen in der Stufe, die bis zu den höchsten Säurekonzentrationen erhalten bleibt. FRUMKIN (17) vertritt die Ansicht, daß die Stufe durch spezifische Adsorption von Chlorid-Ionen an Blei hervorgerufen wird. Interessanterweise tritt die hier besprochene Stufe nur bei Silber auf; eine Zulegierung von 10 Atom-% Gold bringt sie bereits zum Verschwinden.

III) Kontaktchemische Auswertung der Meßergebnisse für System Silber-Gold

a) Ermittlung der experimentellen Aktivierungsenergien nach verschiedenen Definitionen; Bestimmung der experimentellen Häufigkeitsfaktoren

Die experimentellen Aktivierungsenergien q wurden - wie in früheren Arbeiten - aus der Steigung der sich bei der Darstellung $\log j_0 - 1/T$ ergebenden "Arrhenius-Geraden" berechnet, von denen in Abb. 19 Beispiele (Silber, Gold) gezeigt sind. (Die Messungen in Silber waren am schlechtesten reproduzierbar, daher treten auch hier größere Schwankungen um die eingezeichnete Gerade auf.)

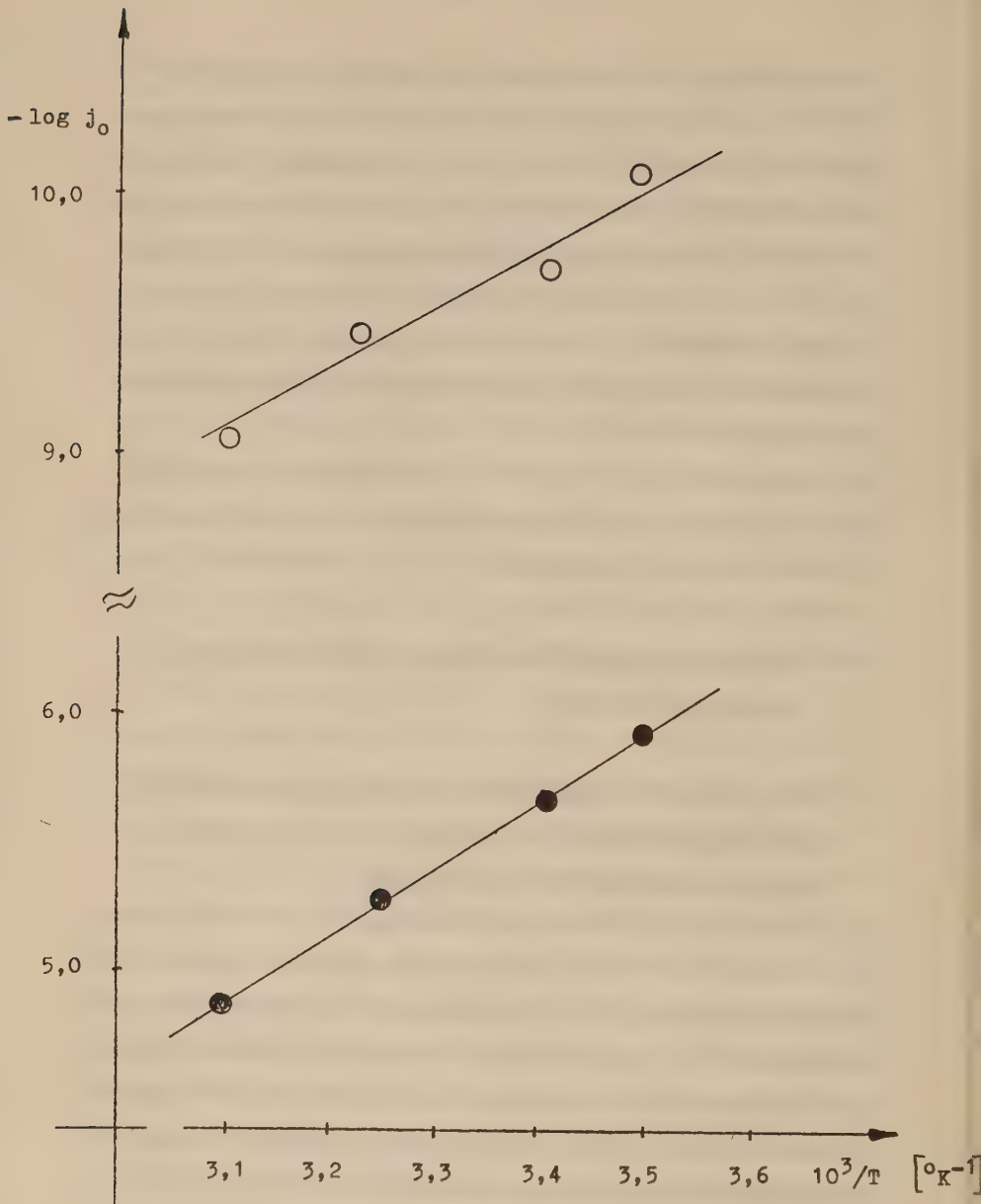


Abb. 19 Arrhenius-Diagramme der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Silber ($\circ$) und Gold ($\bullet$).

Der Zahlenwert von q wurde nach der Definition (vgl. 4):

$$q = -2,3 R \frac{\partial \log j_0}{\partial 1/T}$$

berechnet. Die experimentellen Häufigkeitsfaktoren A wurden aus den Arrhenius-Geraden als die Werte von j_0 bei $1/T = 0$ berechnet.

In Tab. XIII und Abb. 20 sind die so erhaltenen q - und $\log A$ - Werte für das System Silber-Gold aufgeführt.

Wie Abb. 20 zeigt, ergeben sich für die Legierungen mit 10, 50 und 90 Atom-% Gold stärkere Abweichungen von einem mittleren q -Wert, die sich in gleicher Weise auch für $\log A$ ergeben, während die q -Werte der anderen Legierungen nur sehr gering um einen Mittelwert schwanken. Für die zuerst genannten Legierungen wurde nun (wie auch für Silber) im Gegensatz zu den übrigen eine größere Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α festgestellt. Während diese Temperaturabhängigkeit bei Silber und der Legierung mit dem kleinsten untersuchten Goldgehalt (10 Atom-% Gold) tatsächlich auftreten könnte (es sei nur an das besondere Überspannungsverhalten erinnert) dürfte sie bei den beiden anderen Legierungen durch fehlerhafte Bestimmungen vorgetäuscht sein, da bei den benachbarten Legierungen und Gold keine merkliche Temperaturabhängigkeit von α gefunden wurde.

Zur Überprüfung dieser Verhältnisse wurde deshalb die experimentelle Aktivierungsenergie noch einmal und zwar nach der Definition:

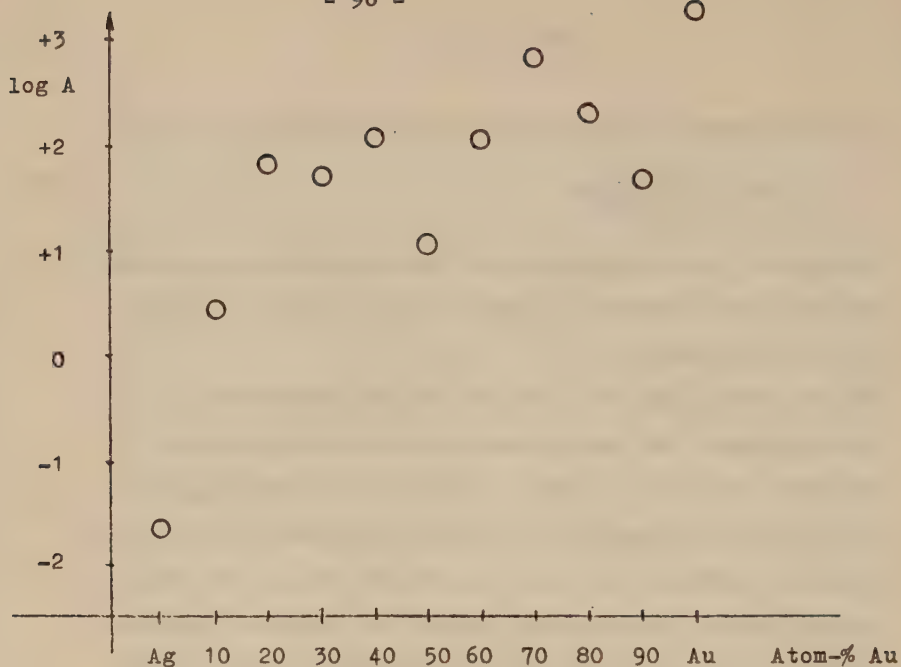


Abb. 20a Experimentelle Häufigkeitsfaktoren A für das System Silber-Gold.

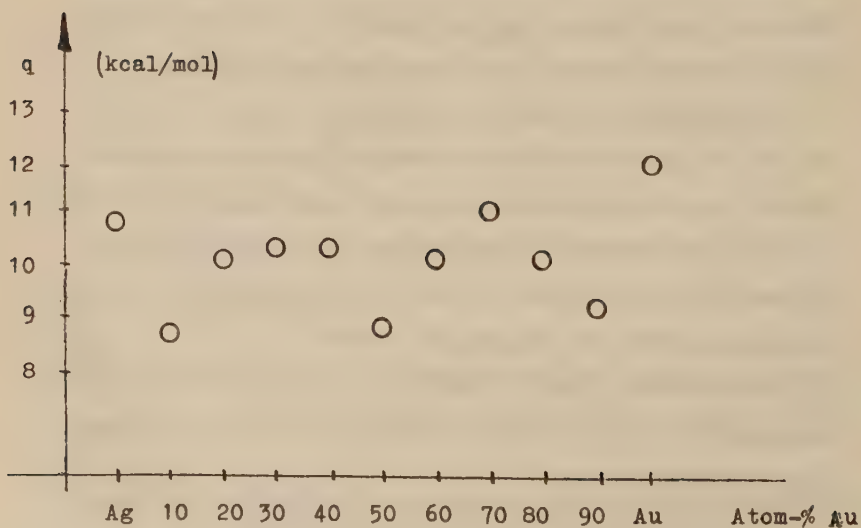


Abb. 20b Experimentelle Aktivierungsenergien q für das System Silber-Gold.

Silber-Gold- Legierung	Atom-% Gold	$q \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\log A$	$\bar{\alpha}$	$q \alpha$	$\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\log A \alpha$
Silber	0	10,9	-1,7	/	/	/	/
I	10	8,7	+0,4	/	/	/	/
II	20	10,1	1,8	0,48	10,5		+ 2,1
III	30	10,3	1,7	0,52	11,2		2,3
IV	40	10,3	2,0	0,51	10,9		2,5
V	50	8,8	1,0	0,51	10,8		2,4
VI	60	10,1	2,0	0,52	10,8		2,6
VII	70	11,0	2,8	0,51	11,0		2,8
VIII	80	10,1	2,2	0,50	11,2		3,0
IX	90	9,2	1,6	0,49	10,9		2,8
Gold	100	11,9	3,2	0,52	12,4		3,5

Tab. XIII Aktivierungsenergien (q , $q \alpha$) und Häufigkeitsfaktoren (A , $A \alpha$) für das System Silber-Gold ($\bar{\alpha}$ = Mittelwerte der Durchtrittsfaktoren im gemessenen Temperaturbereich).

$$q = - 2,3 R \left(\frac{\partial \log j_0}{\partial 1/T} \right)_{\alpha} \quad \text{für } \alpha \neq f(T)$$

ermittelt.

Dabei wurde also $\log j_0$ aus dem η -Wert bei 10^{-1} A/cm² mit einem für jede Legierung individuellen, aber bezüglich der Temperatur konstanten Mittelwert $\bar{\alpha}$ des Durchtrittsfaktors berechnet.

Die so erhaltenen q_{α} -Werte sind in Tab. XIII und Abb. 21 zusammen mit den entsprechenden $\log A_{\alpha}$ -Werten aufgeführt. Die q_{α} -Werte der Legierungen mit 20 - 90 Atom-% Gold schwanken jetzt nur noch ganz gering um einen Mittelwert von 10,9 kcal/mol, der Wert für Gold liegt etwas höher bei 12,4 kcal/mol.*)

Sehr gering sind bei dieser Auswertung nun auch die Schwankungen der $\log A_{\alpha}$ -Werte; es ergibt sich ein leichter Anstieg zum Gold.

Das Verschwinden der unsystematischen Schwankungen der q -Werte innerhalb des Systems Silber-Gold zeigt, daß sie durch als solche geringe, aber bei der Bestimmung von q und $\log A$ ins Gewicht fallende Unsicherheiten in der Bestimmung der Tafelsteigung und somit der α -Werte hervorgerufen waren. α ist bei diesen Legierungen wohl nahezu unabhängig von der Temperatur. Ein Vergleich der $\log A$ - und $\log A_{\alpha}$ -Werte zeigt, wie empfindlich gerade diese

*) Der für Gold erhaltene q_{α} -Wert von 12,4 kcal/mol stimmt recht gut mit dem in (4,8) angegebenen von 13,5 kcal/mol überein, obwohl dort die Bestimmung der α -Werte nicht ganz einwandfrei erfolgte (s. C.III).

Größe gegenüber kleinen Fehlern in der Auswertung der Messungen ist. Es sei hier daran erinnert, daß in die Bestimmung von q und $\log A$ die Fehler einer Folge von Auswertungen eingehen: Strom-Spannungs-Kurven $\rightarrow$ Tafel-Parameter $\rightarrow$ effektive Austauschstromdichten $j_0 \rightarrow$ Arrhenius-Geraden $\rightarrow q \rightarrow A$. (vgl. (4)).

Für Silber und die Legierung mit 10 Atom-% Gold, die eine merkliche Temperaturabhängigkeit von α aufwiesen, wurden für alle Werte von $\alpha = \text{const.}$ gekrümmte Arrhenius-Geraden erhalten; deshalb konnten auch keine q_α -Werte bestimmt werden.

Da die q_α - und $\log A_\alpha$ -Werte für die Silber-Gold-Legierungen mit 20 - 100 Atom-% Gold ein geschlossenes Bild ergaben, werden für die weitere Diskussion diese Werte benutzt.

Nachdem sich so gezeigt hatte, daß die experimentellen Aktivierungsenergien und die Häufigkeitsfaktoren, die durch Extrapolation gewonnen werden, recht empfindlich gegen kleine Fehler in der Auswertung sind, wurde der q -Wert außerdem noch nach der Definition von AGAR (38) bestimmt:

$$q_\eta = - 2,3 R \left(- \frac{\partial \log j}{\partial 1/T} \right)_\eta$$

Hier können unmittelbar Meßwerte zur Bestimmung der $\log j$ -Werte bei den betreffenden Temperaturen und somit zur Bestimmung von q_η benutzt werden. Eine Extrapolation auf die Überspannung Null, die bei den anderen oben durchgeführten Bestimmungen von q nötig ist, muß hier nicht vorgenommen werden. Voraussetzung dabei ist aller-

dings, daß die Meßwerte frei von Ohm'schen Spannungsanteilen sind und Tafelgeraden vorliegen.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tab. XIV und Abb. 21 aufgeführt. Die Bestimmung von q erfolgte bei $\eta = -500$ mV, da dieser Wert bei allen Legierungen im Meßbereich lag und da bei der dieser Überspannung entsprechenden Stromdichte auch der Ohm'sche Spannungsabfall vernachlässigbar klein war. Die Auswertung unserer Strom-Spannungs-Kurven hatte zudem ergeben, daß dieser Überspannungswert mit größter Wahrscheinlichkeit im Gültigkeitsbereich der Tafelgleichung liegt. Bei Silber war eine Extrapolation nötig; wie weiter unten gezeigt wird, bringt diese Extrapolation wegen der Parallelität der Tafel-Geraden bei verschiedenen Temperaturen jedoch keinen Fehler mit sich.

Bei der Bestimmung von q_{η} nach der Definition von AGAR ergibt sich für die Legierungen mit 20 - 100 Atom-% Gold der gleiche Verlauf wie für q_{α} , woraus man schließen kann, daß die q_{α} -Werte nicht durch die Extrapolation auf $\eta = 0$ verfälscht sind und α hier also nahezu unabhängig von T ist.

Für Silber ergibt sich ein q_{η} -Wert von 10,2 kcal/mol, der fast mit dem q -Wert zusammenfällt. Hier gilt $q_{\alpha} \approx q_{\eta}$, da die Tafel-Geraden für die verschiedenen Temperaturen gleiche Steigungen haben (parallel verlaufen).

Mit Größe q_{η} nach obiger Definition ist natürlich nur eine fiktive Größe, die sich auch nur auf den betreffenden Überspannungs-Bereich bezieht, in dem sie bestimmt

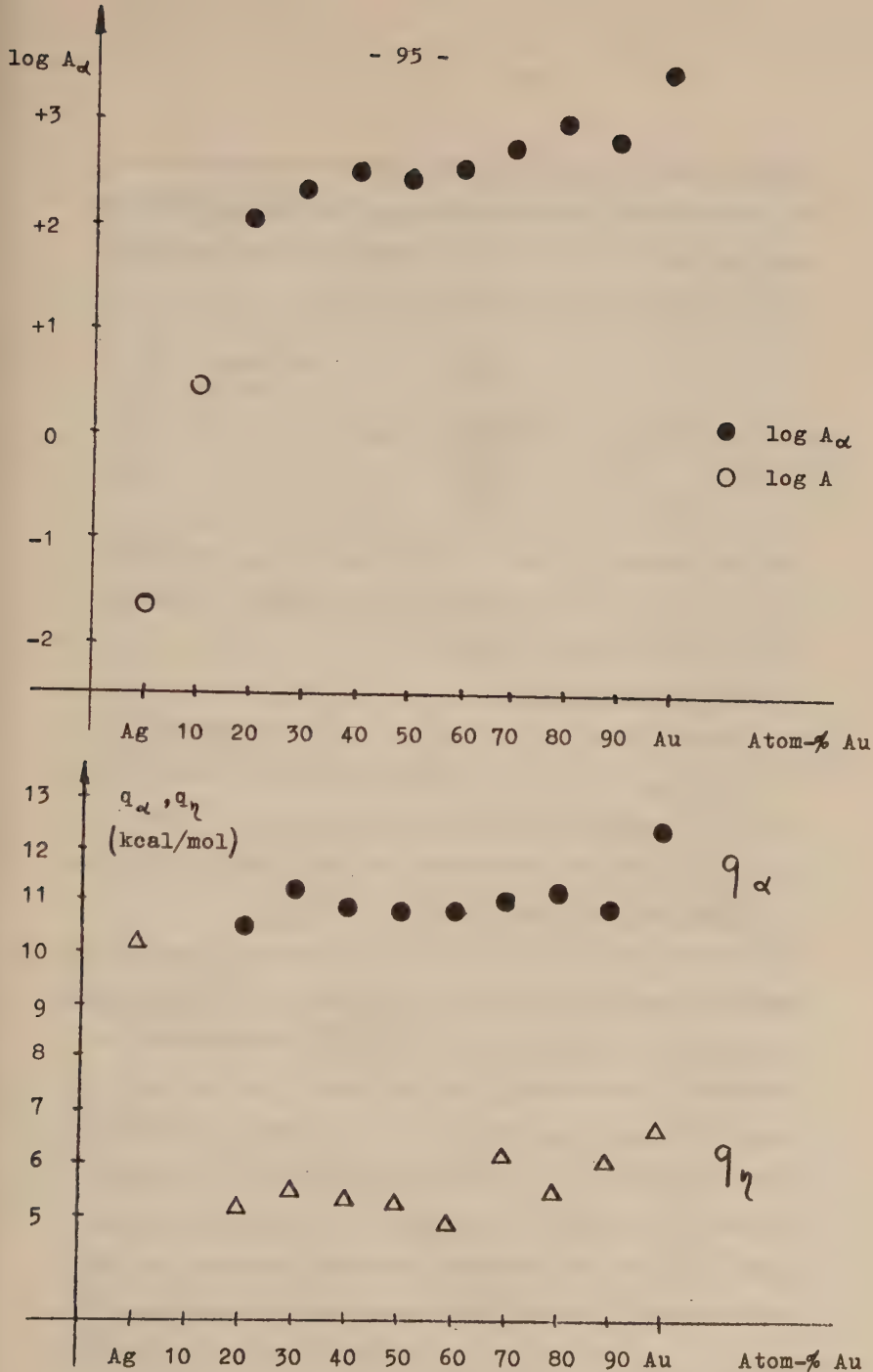


Abb. 21 Die Werte von q_α und q_η (Abb.21b) und von $\log A_\alpha$ (Abb.21a) für das System Silber-Gold. (Für die Legierung mit 10 Atom-% Gold konnten keine q_α - bzw. q_η -Werte ermittelt werden (s.Text))

wurde. Zudem ist sie nur für konstantes α definiert. Der Zusammenhang zwischen dem q_α - und dem q_η -Wert kann aus den Definitionen dieser Größen und der Tafel-Gleichung berechnet werden für $\alpha \neq f(T)$:

$$\begin{aligned} - \ln j_0 &= - \ln j - \frac{\alpha_F}{RT} \eta \quad ; \quad \begin{array}{l} \alpha = \text{const} \\ \eta = \text{const} \end{array} \\ - R \frac{\partial \ln j_0}{\partial 1/T} &= - R \frac{\partial \ln j}{\partial 1/T} - \alpha_F \eta \\ q_\alpha &= q_\eta - \alpha_F \eta \end{aligned}$$

Tab. XIV zeigt die Werte von q , q_α und q_η . Es ergibt sich, daß das Legierungssystem Silber-Gold offensichtlich in zwei Gruppen zerfällt:

1) 20 - 100 Atom-% Gold

Hier ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung im Verlauf von q_α und q_η (in etwas schwächerer Weise auch für q). Innerhalb dieser Gruppe scheint der Durchtrittsfaktor α praktisch unabhängig von der Temperatur zu sein.

2) Silber und 10 Atom-% Gold

Bei Silber ist α mit ziemlicher Sicherheit temperaturabhängig und zwar so, daß sich eine von der Temperatur unabhängige Tafelsteigung $b = \frac{2,3RT}{\alpha_F}$ ergibt. Nur für diesen Fall gilt $q \approx q_\eta$. Bei der dem Silber am nächsten liegenden Legierung konnte nur der q -Wert ermittelt werden. Dieser liegt etwas niedriger als die q -Werte der meisten übrigen Legierungen; die Temperaturabhängigkeit von α ist schwer zu erfassen, vielleicht ist deshalb dieser q -Wert nicht ganz richtig bestimmt.

Silber-Gold- Legierung	Atom-% Gold	q	q_{α}	q_{η}	$\bar{\alpha}F\eta$	$q_{\eta} - \bar{\alpha}F\eta$
Silber	0	10,9	/	10,2	/	/
I	10	8,7	/	/	/	/
II	20	10,1	10,5	5,1	5,5	10,6
III	30	10,3	11,2	5,4	5,9	11,3
IV	40	10,3	10,9	5,3	5,9	11,2
V	50	8,8	10,8	5,2	5,9	11,1
VI	60	10,1	10,8	4,8	5,9	10,7
VII	70	11,0	11,0	6,1	5,8	11,9
VIII	80	10,1	11,2	5,4	5,7	11,2
IX	90	9,2	10,9	6,0	5,7	11,7
Gold	100	11,8	12,4	6,6	6,0	12,6

Tab. XIV Experimentelle Aktivierungsenergien nach verschiedenen Definitionen
(q , q_{α} , q_{η} in kcal/mol für $\eta = -500$ mV).

Die eingerahmten Werte werden für die weitere Diskussion benutzt.

b) Zusammenhang der experimentellen Aktivierungsenergie und des experimentellen Häufigkeitsfaktors mit den entsprechenden wahren Größen (vgl. (4))

Nach der Theorie der absoluten Geschwindigkeiten von EYRING (36) ergibt sich für die Absolutgeschwindigkeit einer Elementarreaktion:

$$v = \kappa \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \prod (c_r)$$

III.1.

$$= \kappa \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \prod (c_r)$$

κ = Übergangskoeffizient

k = Boltzmann-Konstante

h = Planck'sche Konstante

$\Delta S^\ddagger$ = Aktivierungsentropie

$\Delta H^\ddagger$ = Aktivierungsenthalpie

$\prod (c_r)$ = Produktfunktion der Reaktantenkonzentrationen (Reaktionsordnung)

κ kann hier gleich Eins gesetzt werden.

Für den am System Silber-Gold vorliegenden Volmer- oder Horiuti-Schritt (bei $\theta \rightarrow 1$) ergibt sich:

Volmer-Schritt: $(\prod (c_r))_V = N_{\text{M}} a_{\text{H}^+} = N_{\text{M}} (1 - \theta) a_{\text{H}^+}$

Horiuti-Schritt: $(\prod (c_r))_H = N_{\text{H}} a_{\text{H}^+} = N_{\text{M}} \theta a_{\text{H}^+}$

wobei N_{M} und N_{H} die Zahl der freien bzw. mit chemisorbierten Wasserstoffatomen bedeckten aktiven Zentren der Elektrodenfläche und N_{M} die Gesamtzahl dieser aktiven Zentren pro Flächeneinheit darstellen. θ ist der relative Bedeckungsgrad, a_{H^+} ist die Wasserstoffionen-Aktivität. Die Berücksichtigung der Zahl der aktiven

Zentren nach der hier geschilderten Art erfolgte das erste Mal von GOSSNER (4).*)

Mit diesen Ausdrücken lauten die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$v_V(\xi) = \frac{kT}{h} N_M \exp\left(\frac{\Delta S_V^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V,M}^\ddagger(\xi)}{RT}\right) (1-\Theta) a_{H^+}$$

III.2.

$$v_H(\xi) = \frac{kT}{h} N_M \exp\left(\frac{\Delta S_H^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{H,M}^\ddagger(\xi)}{RT}\right) \Theta a_{H^+}$$

Berücksichtigt man die Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie und die Modifikationen, die ξ und a_{H^+} bei nichtverschwindendem } -Potential erfahren (s.DI), und setzt man den sich aus der Stationaritätsbedingung ergebenden Wert von Θ in III.2. ein, dann erhält man für die Austauschstromdichte der Gesamtreaktion:

$$j_o = \frac{2FkT}{h} N_M \exp\left(\frac{\Delta S_V^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\alpha_{V,M} \frac{F\xi_M}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V,M}^\ddagger}{RT}\right) a_{H^+} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{V,M})F\xi_M}{RT}\right) \} _M$$

III.3.

$$j_o = \frac{2FkT}{h} N_M \exp\left(\frac{\Delta S_H^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\alpha_{H,M} \frac{F\xi_M}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{H,M}^\ddagger}{RT}\right) a_{H^+} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{H,M})F\xi_M}{RT}\right) \} _M$$

Die Höhe der Überspannung ergibt sich dabei aus den kathodenspezifischen Größen N_M , $\Delta H_M^\ddagger$, α_M , ξ_M , $\} _M$, sowie dem Wert der Aktivierungsenthalpie $\Delta S^\ddagger$, die vorwiegend durch den Mechanismus bestimmt sein dürfte. } ist das Potential des diffusen Doppelschicht-Anteils beim reversiblen Potential. Die experimentelle Aktivierungsenergie q_M ist definiert als:

$$q_M = -R \frac{\partial \ln j_o}{\partial 1/T}$$

*) Die im vorliegenden Abschnitt aufgeführten Gleichungen sind an der gleichen Stelle abgeleitet. Dort wurde zur Vereinfachung } = 0 gesetzt.

Mit obigen Formeln für j_o ergibt sich:

$$\text{III.4.} \quad q_M = -R \frac{\partial \ln j_o}{\partial 1/T} = \Delta H_M^\ddagger + RT + (\alpha_M - T \frac{\partial \alpha_M}{\partial T}) F \bar{\epsilon}_M \\ - \alpha_M^{\text{FT}} \frac{\partial \bar{\epsilon}_M}{\partial T} - (1 - \alpha_M) F T \frac{\partial \bar{\epsilon}_M}{\partial T} + (1 - \alpha_M + T \frac{\partial \alpha_M}{\partial T}) F \bar{\epsilon}_M$$

Die experimentellen Aktivierungsenergien q und die kontaktchemisch maßgebenden Aktivierungsenthalpien $\Delta H_M^\ddagger$ unterscheiden sich also durch materialabhängige Terme. Deshalb kann der Vergleich von experimentellen Aktivierungsenergien allein noch keine eindeutigen Aussagen liefern (vgl. (4)).

Den Zusammenhang zwischen dem wahren Häufigkeitsfaktor A_w :

$$\text{III.5.} \quad A_w = \frac{2FkT}{h} N_M \exp \left(-\frac{\Delta S_M^\ddagger}{R} \right)$$

und der experimentellen Größe A_{exp} erhält man, wenn man $\Delta H^\ddagger$ aus Gl.III.4. in den Ausdruck für j_o in Gl.III.3. einsetzt:

$$\text{III.6.} \quad \ln j_o = \ln A_w - \frac{q_M}{RT} + 1 - \frac{F}{R} \frac{\partial (\alpha_M \bar{\epsilon}_M)}{\partial T} - \frac{(1 - \alpha_M) F}{R} \frac{\partial \bar{\epsilon}_M}{\partial T} \\ + \frac{F \bar{\epsilon}_M}{RT} \left(1 - \alpha_M + T \frac{\partial \alpha_M}{\partial T} \right)$$

$a_H^\ddagger$ sei hier gleich Eins gesetzt.

Da sich aus der experimentellen Arrhenius-Gleichung:

$$\text{III.7.} \quad \log j_o = \log A_{\text{exp}} - \frac{q_M}{2,3 RT}$$

$\log A_{\text{exp}}$ ermitteln läßt, erhält man:

$$\text{III.8.} \quad \log A_{\text{exp}} = \log A_w + 1 - \frac{F}{2,3R} \frac{\partial (\alpha_M \bar{\epsilon}_M)}{\partial T} - \frac{(1 - \alpha_M) F}{2,3R} \frac{\partial \bar{\epsilon}_M}{\partial T} \\ + \frac{F \bar{\epsilon}_M}{2,3 RT} \left(1 - \alpha_M + T \frac{\partial \alpha_M}{\partial T} \right)$$

Die hier gegebenen Ableitungen zeigen, daß sowohl die ex-

perimentelle Aktivierungsenergie als auch der experimentelle Häufigkeitsfaktor einen Beitrag der Doppelschicht enthalten. Es ist deshalb für kontaktchemische Diskussionen immer notwendig, durch Untersuchungen der pH-Abhängigkeit Klarheit über die Verhältnisse in der Doppelschicht zu erlangen.

Bei unseren Untersuchungen der pH-Abhängigkeit und des Salzeffektes am System Silber-Gold hat sich ergeben, daß der Aufbau der Doppelschicht an den Ausgangsmetallen und somit wohl auch an den Legierungen ungefähr gleich ist. Das $\}$ -Potential ist an Gold in 1-molarer Schwefelsäure sehr klein und konstant, das $\}$ -Potential an Silber in der gleichen Lösung wohl nur um einige mV größer.^{*)} Es ist anzunehmen, daß dies auch für den Wert des $\}$ -Potentials am reversiblen Potential gilt ($\}$). Ein Vergleich der Glieder, die ein $\}$ enthalten, mit den übrigen Größen in Gl. III. 4. und III. 8. zeigt, daß dann sowohl für Gold als auch für Silber die $\}$ enthaltenden Glieder vernachlässigt werden können.

Der Temperaturkoeffizient von $\}$ ist nicht bekannt; es kann jedoch sein, daß er in der gleichen Größenordnung wie $\frac{\partial E}{\partial T}$ liegt. Diese Größen sind im folgenden zu berücksichtigen.

Da der Absolutwert des reversiblen Potentials E bis heute weder der Größe noch dem Vorzeichen nach bekannt ist, wäre eine numerische Umrechnung von experimentellen

*) Die Angaben für Silber beziehen sich auf den Überspannungsbereich oberhalb der Stufe.

in wahre Größen nur möglich, wenn der Faktor vor $\bar{\epsilon}$ zu Null würde. Im allgemeinen Fall muß man sich mit vergleichenden Abschätzungen begnügen, wie sie von GOSSNER (4) durchgeführt worden sind.

Zu diesem Zwecke untersucht man das System Silber-Gold am besten wieder in den zwei Gruppen, die sich bei der Bestimmung der Zahlenwerte von q ergeben hatten:

1) Die "Gold-ähnliche Gruppe": 20 - 100 Atom-% Gold

Hier ist α unabhängig von der Temperatur, so daß der Zusammenhang zwischen q und $\Delta H^\ddagger$ folgendermaßen lautet:

$$\text{III.9. } \Delta H^\ddagger = q - RT - \alpha F \bar{\epsilon} + \alpha F T \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} + (1 - \alpha) F T \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}$$

Vergleicht man die Aktivierungsenthalpie an Gold und einer der obigen Silber-Gold-Legierungen L, dann gilt:

$$\text{III.10. } \Delta H_{\text{Au}}^\ddagger - \Delta H_{\text{L}}^\ddagger = q_{\text{Au}} - q_{\text{L}} - \alpha_{\text{Au}} F \bar{\epsilon}_{\text{Au}} + \alpha_{\text{L}} F \bar{\epsilon}_{\text{L}} + \Delta \alpha F T \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} - \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)$$

$$\text{mit } \Delta \alpha = \alpha_{\text{Au}} - \alpha_{\text{L}}$$

Setzt man $\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}$ und $\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}$ dem Zahlenwert nach gleich (nach (4) ist $\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \approx 0,5 \frac{\text{mV}}{\text{Grad}}$), dann ist das letzte Glied gleich Null, falls beide Größen gleiches Vorzeichen haben und vernachlässigbar klein (ungefähr 70 cal), wenn sie entgegengesetztes Vorzeichen haben. Dieses Glied kann also wohl im folgenden weggelassen werden.

Da die experimentelle Aktivierungsenergie für Gold um 1,5 kcal/mol größer ist als der Mittelwert von q für die Legierungen mit 20 - 90 Atom-% Gold (s. Tab. XIV) ist auch die wahre Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{Au}}^\ddagger$ größer als $\Delta H_{\text{L}}^\ddagger$, falls der Ausdruck

$$- (\bar{\epsilon}_{\text{Au}} - \frac{\alpha_L}{\alpha_{\text{Au}}} \bar{\epsilon}_L)$$

größer oder gleich Null ist.

Da nun die Differenz der Absolutpotentiale zweier Metalle gleich ihrem Kontaktpotential $\chi_{1,2}$ und dieses gleich der negativen Differenz der Austrittsarbeiten ist, gilt:

$$\text{III.11.} \quad - (\bar{\epsilon}_{\text{Au}} - \bar{\epsilon}_L) = - \chi_{\text{Au,L}} = \frac{1}{e_0} (\phi_{\text{Au}} - \phi_L)$$

(e_0 = Elementarladung)

Dieser Ausdruck ist für den hier vorliegenden Fall größer oder gleich Null, da die Austrittsarbeit von Gold größer ist als die von Silber und deshalb wahrscheinlich auch die Austrittsarbeit einer Silber-Gold-Legierung nicht größer ist als die des Goldes.*) Wenn der Ausdruck

$$- (\bar{\epsilon}_{\text{Au}} - \bar{\epsilon}_L)$$

größer als Null ist, dann ist auch

$$- (\bar{\epsilon}_{\text{Au}} - \frac{\alpha_L}{\alpha_{\text{Au}}} \bar{\epsilon}_L) \geq 0 \text{ mit } \frac{\alpha_L}{\alpha_{\text{Au}}} \approx 1$$

Wir erhalten also das Ergebnis unserer Abschätzung:

Die wahre Aktivierungsenthalpie ist an Gold um mindestens 1,5 kcal/mol größer als an den Legierungen mit 20 - 90 Atom-% Gold.

*) Tab. XV bringt die Werte der Austrittsarbeit für Silber und Gold (40). Es ergeben sich zwar nach verschiedenen Meßmethoden verschiedene Werte, die Austrittsarbeit ist jedoch in jedem Fall für Gold höher als für Silber.

Tab. XV Austrittsarbeiten (eV) für Silber und Gold (Mittelwerte)

	photoelektr.	kontaktelektr.	glühlelektr.
Silber	4,63	4,38	4,00
Gold	4,78	4,55	4,28

Innerhalb dieser Legierungen ergibt sich für den Verlauf der $\Delta H^\ddagger$, da $q = \text{const.}$ und $\alpha = \text{const.}$:

$$\text{III.12. } \Delta H_{L_1}^\ddagger - \Delta H_{L_2}^\ddagger = -\alpha F (\bar{\epsilon}_{L_1} - \bar{\epsilon}_{L_2}) \geq 0;$$

dabei ist L_1 die Legierung mit dem höheren Gold-Gehalt.

Da die Austrittsarbeiten sich bei den Legierungen der hier betrachteten Gruppe - wenn überhaupt - nur geringfügig ändern, wird sich auch $\Delta H^\ddagger$ mit zunehmendem Silber-Gehalt kaum ändern. Die q - und $\Delta H^\ddagger$ -Werte haben also in der "Goldähnlichen Gruppe" wahrscheinlich den gleichen Verlauf, sie haben ihren höchsten Wert am Gold und sind bei den Legierungen konstant oder sinken mit steigendem Silber-Gehalt ganz leicht.

Eine Abschätzung des richtigen Zahlenwertes von $\Delta H^\ddagger$ ist nur möglich, wenn man den ungefähren Wert des absoluten reversiblen Potentials für Gold kennt. GOSSNER (4) konnte mit energetischen Erwägungen zeigen, daß dieser Wert zwischen etwa $\bar{\epsilon} = + 0,1 \text{ V}$ und $- 0,5 \text{ V}$ liegen muß. Setzt man diese Potentialwerte in Gl.III.9. ein, dann ergeben sich für Gold Werte von $\Delta H^\ddagger$, die zwischen 11 und 19 kcal/mol liegen. Nach dem oben Gesagten dürften die $\Delta H^\ddagger$ -Werte für die Legierungen der "Gold-ähnlichen Gruppe" nicht sehr viel kleiner sein.

2) Die "Silber-ähnliche Gruppe": Silber und 90 Atom-% Silber

Hier lautet der Zusammenhang zwischen $\Delta H^\ddagger$ und q :

$$\text{III.13. } \Delta H^\ddagger = q - RT - \left(\alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T}\right) F \bar{\epsilon} + FT \left(\alpha \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} + (1-\alpha) \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}\right)$$

Eine Abschätzung für Silber zeigt, daß das Glied mit $\bar{\epsilon}$ vernachlässigt werden kann, da $(\alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T}) \approx 0$ (s. Tab. X). Setzt man auf der rechten Seite von Gl. III.13 die für Silber experimentell bestimmten Zahlenwerte von q , α , $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ und $\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}$ sowie die Zahlenwerte von R , F und $T = 293^\circ K$ ein, dann erhält man ein $\Delta H^\ddagger$ zwischen 10 und 12 kcal/mol.

Die Abschätzung für die Legierung Ag-Au I ist schwierig; wie schon bei der Bestimmung der q -Werte gesagt wurde, ist schon diese nicht einwandfrei möglich. Eine Abschätzung für diese Legierung erscheint aber auch nicht unbedingt nötig, da angenommen werden kann, daß sie sich in die allgemeine Tendenz einfügt.

c) Diskussion der Häufigkeitsfaktoren

Um den Verlauf der Häufigkeitsfaktoren zu diskutieren, setzt man sie zunächst am besten in Beziehung zu der relativen Zahl der Atome eines Bestandteils der Legierung. Diese Darstellung wird nahe gelegt durch die Form des wahren Häufigkeitsfaktors:

$$\text{III.5.} \quad A_w = \frac{2FkT}{h} N_M \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R},$$

in die als maßgebende Kenngröße neben der Aktivierungs-entropie $\Delta S^\ddagger$ die Zahl der aktiven Zentren N_M eingeht. In Abb. 22 ist der experimentelle Häufigkeitsfaktor A_{exp} gegen den Prozentgehalt der Silberatome in den Silber-Gold Legierungen (= (Ag)) aufgetragen. (In dieser doppelt-logarithmischen Darstellung kann der A-Wert für Gold

($(Ag) = 0$) nicht mit aufgetragen werden).

Man findet wieder zwei deutlich voneinander getrennte Gruppen:

1) Die "Gold-ähnliche Gruppe"

Hier ist $\log A_{\text{exp}}$ eine lineare Funktion von $\log (Ag)$ mit einer Steigung $S_1 = -1,1$.

2) Die "Silber-ähnliche Gruppe"

Hier ändert sich der Häufigkeitsfaktor sehr stark mit dem Prozentgehalt der Silberatome ($S_2 \approx -40$).

Der Zusammenhang zwischen dem wahren und dem experimentellen Häufigkeitsfaktor, der in Gl. III.8. gegeben ist, lautet unter Vernachlässigung kleiner Größen:

$$\log A_w = \log A_{\text{exp}} - 1 + \frac{F}{2,3R} \frac{\partial(\bar{\alpha})}{\partial T} = \log \frac{2FkT}{h} N_M + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,3R}$$

Für die Steigungen in Abb. 22 erhält man daraus, wenn man die zweiten Ableitungen sowie das Glied mit $\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial T}$ vernachlässigt:

III.14.

$$S = \frac{\partial \log A_{\text{exp}}}{\partial \log (Ag)} = \frac{\partial \log N_M}{\partial \log (Ag)} + \frac{1}{2,3R} \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \log (Ag)} - \frac{F}{2,3R} \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial \log (Ag)} \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

Für die "Gold-ähnliche Gruppe", für die $\frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0$, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\text{III.15. } S_1 = \frac{\partial \log A_{\text{exp}}}{\partial \log (Ag)} = \frac{\partial \log N_M}{\partial \log (Ag)} \left(1 + \frac{1}{2,3R} \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \log N_M} \right)$$

Der Ausdruck $\frac{\partial \log N_M}{\partial \log (Ag)}$ kann Werte zwischen +1 und -1 annehmen. Aus dem experimentellen Wert der Steigung $S_1 = -1,1$ kann man wohl folgern, daß mit steigendem Gold-Gehalt die Zahl der aktiven Zentren steigt ($\frac{\partial \log N_M}{\partial \log (Ag)} \approx -1$); es ist

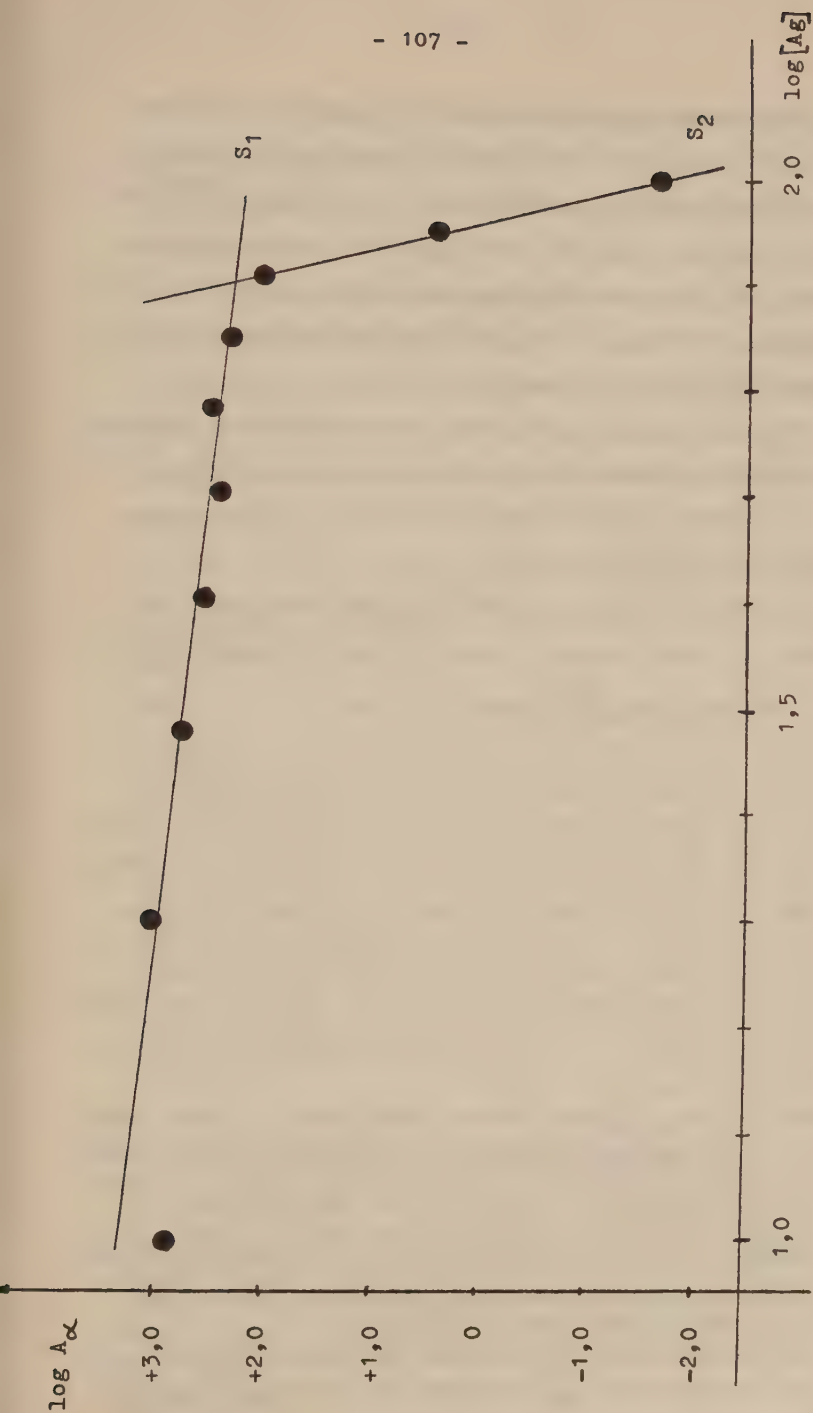


Abb. 22 Experimentelle Häufigkeitsfaktoren A_α in Abhängigkeit vom Prozentgehalt der Silberatome (Ag).

möglich, daß mit zunehmender Zahl der aktiven Zentren (also mit steigendem Gold-Gehalt) außerdem die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ geringfügig größer wird ($\frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \log N_M} > 0$). Dies bedeutete also, daß innerhalb der "Gold-ähnlichen Gruppe" der Wert der Häufigkeitsfaktoren in erster Linie durch die Zunahme der Zahl der aktiven Zentren mit wachsendem Gold-Gehalt bestimmt wird. ^{*)}

Der sehr starke Abfall des Häufigkeitsfaktors mit zunehmendem Silber-Gehalt der Legierungen ($S_2 \approx -40$) kann nur dadurch erklärt werden, daß sich auch die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ merklich ändert.

Aus Gl.III.14 ergibt sich unter Vernachlässigung von Größen, die klein gegen S_2 sind, ^{**)} darunter $\frac{\partial \log N_M}{\partial \log (Ag)}$:

$$S_2 \approx \frac{1}{2,3R} \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \log (Ag)}$$

Innerhalb der "Silber-ähnlichen Gruppe" wird also der Wert der Häufigkeitsfaktoren in erster Linie durch Änderungen von $\Delta S^\ddagger$ bestimmt. Diese eindeutige starke Abnahme von $\Delta S^\ddagger$ mit steigendem (Ag) würde bedeuten, daß innerhalb dieser Gruppe ein Wechsel im Mechanismus eintritt, nachdem es unwahrscheinlich erscheint, daß bei gleichbleibendem Mechanismus spezielle Ordnungszustände auftreten.

*) Nach Gl.III.15 kann sich ein Wert von -1,1 auch ergeben, wenn $\frac{\partial \log N_M}{\partial \log (Ag)} \approx +1$ und der Ausdruck in der Klammer kleiner als Null ist. In diesem Falle müßte sich jedoch die Entropie stärker ändern; da $\Delta S^\ddagger$ jedoch im wesentlichen Kenngröße der Mechanismen ist und die Gesamtheit unserer Ergebnisse einen Wechsel im Mechanismus innerhalb der "Gold-ähnlichen Gruppe" unwahrscheinlich erscheinen läßt, scheint die oben diskutierte Möglichkeit wahrscheinlicher.

**) Eine Abschätzung zeigt anhand der Austrittsarbeiten und der Werte von $\frac{\partial \Delta}{\partial T}$, daß das Glied mit $\frac{\partial \Delta}{\partial \log (Ag)} \frac{\partial \Delta}{\partial T}$ höchstens gleich -1 werden kann.

Tatsächlich wurde von GERISCHER und MEHL (37) mit Hilfe von potentiostatischen Einschaltversuchen festgestellt, daß für Silber der Volmer-Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, während für Gold wahrscheinlich der Horiuti-Schritt die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt.

Allgemeine theoretische Überlegungen von GERISCHER (30) über den Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der Wasserstoffabscheidung und der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffes wurden von GOSSNER (4) auf die Metalle Kupfer, Gold und Silber angewendet. Dabei ergab sich auf Grund der Adsorptionsenergien für atomaren Wasserstoff und der $\Delta H^\ddagger$ -Werte, die in (4) aus den q -Werten aus (8,9) abgeschätzt worden waren, daß Kupfer und Gold eindeutig im "Horiuti-Gebiet" von GERISCHER liegen. Für Silber waren in (4) bereits Besonderheiten vermutet worden; da hier die Wasserstoffadsorption merklich schwächer sein soll (40,41), war an einen Übergang zum Volmer-Mechanismus zu denken. Diese Vermutungen scheinen in dieser Arbeit bestätigt; der Übergang zum Volmer-Mechanismus setzt wahrscheinlich bei der Legierung mit 80 Atom-% Silber und 20 Atom-% Gold ein.

d) Deutung des Verlauf der Überspannung am System
Silber-Gold

Wie Tab. IX und Abb. 14 (s.S. 64-67) zeigen, hat die kathodische Wasserstoffüberspannung ihren höchsten Wert am Silber, sie fällt sehr stark zu der Legierung mit

dem kleinsten Gold-Gehalt und nimmt dann nur wenig weiter ab bis zur Legierung mit dem kleinsten Silber-Gehalt. Darauf folgt wahrscheinlich wieder ein leichter Anstieg zum Gold.

Eine Deutung des Verlaufs der Überspannung kann nach den vorangegangenen Überlegungen nun gegeben werden: Die Höhe der Überspannung resultiert, wie der Ausdruck für die Austauschstromdichte zeigt:

$$\text{III.7.} \quad \log j_0 = \log A_{\text{exp}} - \frac{q}{2,3RT}$$

aus dem Zusammenwirken von energetischen und geometrischen Faktoren. Abb. 20 (s.S.90) zeigt den Verlauf der Aktivierungsenergie q und des experimentellen Häufigkeitsfaktors A_{exp} .

Der q -Wert ändert sich innerhalb des Systems Silber-Gold nur ganz leicht. Seine Diskussion zeigte, daß sich vermutlich auch die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ nicht sehr innerhalb des Systems Silber-Gold ändert. Dies war für die homologen Metalle Silber und Gold auch erwartet worden. Die von uns vermutete leichte Abnahme der Aktivierungsenthalpie vom Gold zum Silber bedeutete nach den Überlegungen von GERISCHER (30), daß innerhalb der "Gold-ähnlichen Gruppe", wo der Horiuti-Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, die Adsorptionsenergie für atomaren Wasserstoff mit zunehmendem Silber-Gehalt leicht sinkt. Über das Verhalten der Adsorptionsenergie in der "Silber-ähnlichen Gruppe", wo der Volmer-

Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein dürfte, können keine Aussagen gemacht werden.

Ein Vergleich von Abb. 21a mit Abb. 14 bzw. 15 zeigt, daß der Verlauf der Überspannung am hier betrachteten System weitgehend vom Verlauf des Häufigkeitsfaktors bestimmt wird. Innerhalb der "Gold-ähnlichen Gruppe" nimmt er mit zunehmenden Gold-Gehalt stetig zu, was wahrscheinlich bedeutet, daß mit zunehmendem Gold-Gehalt die Zahl der aktiven Zentren steigt. Innerhalb der "Silber-ähnlichen Gruppe" nimmt er zum Silber stark ab, vermutlich infolge eines Wechsels im Reaktionsmechanismus.

IV) Vergleich der Ergebnisse unserer Messungen mit denen anderer Autoren

Die Literaturbefunde für Gold sind bei GOSSNER und LOEFFLER (39) zusammengestellt und diskutiert; die Ergebnisse verschiedener Autoren weichen danach sowohl in der Überspannung wie auch in der Steigung der Tafelgeraden sehr stark voneinander ab. Die hier für Gold angegebenen Werte stimmen mit denen von IVES (42) recht gut überein; sie können im übrigen als Bestätigung der Messungen von GOSSNER und LOEFFLER (39) und GOSSNER und MANSFELD (4,8) angesehen werden.

Eine Durchmusterung der vorliegenden Ergebnisse für Silber zeigt, daß diese in zwei Gruppen einzuteilen sind: Die meisten Untersuchungen wurden in dem Gebiet unterhalb der von uns gefundenen Stufe gemacht. Dazu gehören die Arbeiten von BOCKRIS und Mitarbeitern (16, 43, 44) und die Arbeiten von GERISCHER und MEHL (37) sowie von ANTONIOU und WETMORE (46). Im Mittel ergeben sich bei diesen Arbeiten Überspannungswerte wie wir sie für Silber bei 1-molarer Schwefelsäure unterhalb der Stufe fanden, auch die Tafelsteigungen stimmen mit unseren Werten gut überein. Von ANTONIOU und WETMORE wird auch eine experimentelle Aktivierungsenergie angegeben und zwar wird aus dem Temperaturkoeffizienten der Überspannung ein Wert von 14,3 kcal/mol bei $2,4 \cdot 10^{-4}$ A/cm² und ein Wert von 12,8 kcal/mol bei $1,25 \cdot 10^{-4}$ A/cm² berech-

net. Dieser Wert entspricht seiner Definition nach dem von uns mit q_1 bezeichneten. Die Bestimmung der q -Werte aus dem Temperaturkoeffizienten der Überspannung ist jedoch recht problematisch, besonders weil dieser nur in Intervallen, die kleiner als 10 Grad waren, gemessen wurde.

Zu der zweiten Gruppe sind vor allem die Messungen von KABANOW (47) zu zählen, der die Überspannung bei $j > 10^{-2}$ A/cm² in 5-normaler Schwefelsäure bei 20°C unter besonderer Berücksichtigung der bei hohen Stromdichten zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln gemessen hat. KABANOW findet einen a -Wert von ungefähr - 1020 mV und eine Tafelsteigung von rund 130 mV, während sich bei unseren Messungen ein a -Wert von ungefähr - 1015 mV und eine Tafelsteigung von 105 mV (bei 20°C) ergaben. Interessant ist, daß Messungen von KNOBEL, CAPLAN und EISEMANN aus dem Jahre 1923 (48) im Stromdichtebereich von 10^{-4} A/cm² - 1 A/cm² die auch von uns gefundene Kurvenform ergaben. Der Wendepunkt in der Stufe der Strom-Spannungs-Kurve liegt wie bei unseren Messungen bei $j \approx 10^{-3}$ A/cm², als a -Wert ergibt sich $a \approx -1030$ mV. (Eine Tafelsteigung läßt sich aus den Angaben der Autoren nicht ermitteln)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß anscheinend sowohl unterhalb als auch oberhalb der von uns gefundenen Stufe für Silber die Tafelgleichung gilt. Aus diesem Grunde brauchen sich die teilweise sehr verschiedenen Überspannungswerte verschiedener Autoren nicht zu wi-

dersprechen. Messungen an Silber-Gold-Legierungen sind uns nicht bekannt. Untersuchungen von GOSSNER und HODUM (11,45) an dem vergleichbaren Legierungssystem Kupfer-Gold ergaben jedoch sehr ähnliche Ergebnisse wie unsere Untersuchungen am System Silber-Gold: Die Überspannung sinkt vom Kupfer zum Gold, dieser Verlauf wird bei geringer Änderung der Aktivierungsenergie im wesentlichen durch entsprechende Änderungen des Häufigkeitsfaktors bestimmt.

Zusammenfassung

- 1) Die kathodische Wasserstoffüberspannung wurde an dem System Silber-Gold nach dem von GOSSNER (4,7) für die reproduzierbare Überspannungsmessung eingeführten Schabverfahren in einer abgeschlossenen Zelle unter Wasserstoffatmosphäre in mit Wasserstoff gesättigten sauren Elektrolyten gemessen.
- 2) Die erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven wurden mittels eines "linearen Ansatzes" in einem Elektronenrechner zur Eliminierung des Ohm'schen Spannungsabfalles und Ermittlung der Tafel-Parameter durch Ausgleichsrechnung ausgewertet.
- 3) Durch besondere Versuche konnte gezeigt werden, daß die Schabmethode auch auf das System Silber-Gold angewendet werden kann. Die aus Schabversuchen erhaltenen kinetischen Parameter stimmen im allgemeinen sehr gut mit den aus Ruhekurven erhaltenen überein. An Silber wird eine Stufe in den Strom-Spannungs-Kurven beobachtet, die jedoch nicht durch den Schabvorgang hervorgerufen wird.
- 4) Umfangreiche Versuche zur pH-Abhängigkeit an Silber zeigen, daß Silber - zumindest im Gebiet oberhalb der Stufe - im Aufbau der Doppelschicht nicht sehr von den homologen Metallen Kupfer und Gold verschieden sein

kann. Messungen in Schwefel- und Salzsäure ergaben des weiteren an Silber keine Besonderheiten, wie sie von BOCKRIS und CONWAY (16) in Salzsäure gefunden wurden. Das }-Potential ist in 1-molarer Schwefelsäure für das ganze System Silber-Gold klein, so daß kein nennenswerter Beitrag der diffusen Doppelschicht zur experimentellen Aktivierungsenergie und zum experimentellen Häufigkeitsfaktor zu erwarten ist.

5) Durch Untersuchungen mit Fremdelektrolytzusätzen konnte eine Reaktionsordnung Eins nach dem Wasserstoffion ermittelt werden. Das entladene Proton stammt aus dem Hydroniumion. Diese Befunde gelten für das gesamte System.

6) Zur Deutung der Stufe in den Strom-Spannungs-Kurven an Silber wird angenommen, daß dort das }-Potential und somit auch der Durchtrittsfaktor α beliebige Funktionen der Überspannung sind. Insbesondere kann die Stufe durch einen Wechsel im Vorzeichen des }-Potentials hervorgerufen sein, wie entsprechende Messungen vermuten lassen. Dies würde bedeuten, daß in der Stufe das Lippmann-Potential liegt.

7) Aus der Temperaturabhängigkeit der "effektiven Austauschstromdichte" wurde die experimentelle Aktivierungsenergie q nach verschiedenen Definitionen berechnet. Dabei ergab sich, daß das Legierungssystem wahrscheinlich in eine "Gold-ähnliche Gruppe" (100 - 20)

Atom-% Gold) und eine "Silber-ähnliche Gruppe" (10 - 0 Atom-% Gold) zerfällt. Innerhalb der ersten Gruppe haben die nach verschiedenen Definitionen erhaltenen q-Werte sowie die entsprechenden Häufigkeitsfaktoren gleichen Verlauf. Die q-Werte sind innerhalb der ersten Gruppe (abgesehen von dem etwas höheren Wert für Gold) ungefähr konstant, die Häufigkeitsfaktoren steigen leicht mit zunehmenden Gold-Gehalt. Beim Übergang von der "Gold"- zur "Silber-ähnlichen Gruppe" ändern sich die q-Werte kaum, während der Häufigkeitsfaktor zum Silber stark abnimmt.

8) Eine Abschätzung des Verlaufes der Aktivierungsenthalpien zeigt, daß diese vermutlich zuerst stärker vom Gold zu den Legierungen und dann leichter zum Silber fallen. Eine Betrachtung des Zusammenhanges der Aktivierungsenthalpie und der Adsorptionsenergie für atomaren Wasserstoff unter Berücksichtigung der für Gold und Silber wahrscheinlich verschiedenen Reaktionsmechanismen läßt vermuten, daß auch die Adsorptionsenergien den gleichen Verlauf zeigen.

9) Eine Diskussion des Verlaufs des Häufigkeitsfaktors zeigt, daß der starke Abfall zum Silber nur von einer Änderung der Aktivierungsentropie hervorgerufen sein kann, die sehr wahrscheinlich mit einem Wechsel im Mechanismus in Verbindung steht. Eine Analyse des Häufigkeitsfaktors in der "Gold-ähnlichen Gruppe" läßt vermuten, daß hier die Zahl der aktiven Zentren mit stei-

gendem Gold-Gehalt zunimmt.

10) Auf Grund der in 7) - 9) angeführten Ergebnisse kann der Verlauf der Überspannung am System Silber-Gold gedeutet werden, innerhalb dessen die Überspannung von ihrem höchsten Wert an Silber steil zu der Legierung mit dem kleinsten Gold-Gehalt und dann leichter zum Gold sinkt: In der "Gold-ähnlichen Gruppe" liefern der energetische und der Häufigkeitsfaktor vergleichbare Beiträge zu den kleinen Änderungen der Überspannung. In der "Silber-ähnlichen Gruppe" bestimmt die Änderung der Aktivierungsentropie den Verlauf der Überspannung, während der energetische Faktor sich kaum ändert.

11) Ein Vergleich unserer Meßergebnisse für Silber mit denen anderer Autoren zeigt, daß bisher - mit Ausnahme von KNOBEL, CAPLAN und EISEMANN (48) - immer nur über Messungen unter- oder oberhalb der Stufe bei Silber berichtet wurde. Die von uns in den beiden Gebieten gefundenen Tafelparameter stimmen gut mit denen anderer Autoren überein. Über Messungen an Silber-Gold Legierungen konnten keine Angaben gefunden werden.

Literaturverzeichnis

- 1) J.Tafel Z.phys.Chem. 50, (1905), 641
- 2) T.Erdey-Gruz, M.Volmer Z.phys.Chem.A150, (1930), 203
- 3) A.N.Frumkin Z.phys.Chem.A160, (1932), 116
Z.phys.Chem.A164, (1933), 121
Acta physicochim USSR 7, (1937), 475
- 4) K.Goßner Habilitationsschrift, Universität München, 1965
- 5) S.Lewina, W.Sarinsky Acta physicochim.USSR 6, (1937), 491 und 7, (1937), 485
- 6) z.B. J.O'M.Bockris Chem.Rev.43, (1948), 525
- 7) K.Goßner Z.phys.Chem.N.F.36, (1963), 392
- 8) F.Mansfeld Diplomarbeit, Universität München, 1964
- 9) U.Freyer Diplomarbeit, Universität München, 1964
- 10) G.M.Schwab Angew.Chem.67, (1955), 433
- 11) P.Hodum Diplomarbeit, Universität München, 1966
- 12) K.F.Bonhoeffer Z.phys.Chem.113, (1924), 1991
- 13) J.Horiuti, M.Polanyi Acta physicochim.USSR 2, (1935), 505
- 14) R.Ruetschi, P.Delahay J.Chem.Phys.23, (1955), 195
- 15) P.Delahay "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience Publishers, New York, 1965
- 16) J.O'M.Bockris, B.E.Conway Trans.Far.Soc. 48, (1952), 724
- 17) A.N.Frumkin in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Vol.I, 1961 und Vol.III, 1963, Herausgeber P.Delahay, Interscience, New York
- 18) U.Freyer Dissertation, Universität München, 1966
- 19) S.Barnartt J.Electrochem.Soc.106, (1959), 991
- 20) J.N.Butler, E.A. Barron-Apps, M.L. Meehan Trans.Far.Soc.61, (1965), 2509
- 21) J.N.Butler, M.L.Meeham Trans.Far.Soc.61, (1965), 2521

- 22) K.Goßner, U.Freyer, F.Mansfeld Z.phys.Chem.NF42, (1964), 378
- 23) H.Fischer Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Berlin 1954, S.497
- 24) S.Schuldiner J.Electrochem.Soc.99, (1952), 488
- 25) S.Jofa, A.N.Frumkin Acta physicochim.USSR 18, (1943), 183
- 26) A.de Béthune, G.Kimball J.Chem.Phys.13, (1945), 53
- 27) N.Pentland, J.O'M. Bockris, S.Sheldon J.Electrochem.Soc.104, (1957), 182
- 28) J.O'M.Bockris, N. Pentland Trans.Far.Soc.48, (1952), 833
- 29) K.M.Joshi, W.Mehl, R.Parsons Transactions of the Symposium on Electrode Processes Herausgeber E.Yeager, Wiley; New York, 1961, zitiert in 15)
- 30) H.Gerischer Z.physik.Chem. NF 8, (1956), 137
- 31) A.Nechaev, R.Yu.Bek Elektrokimiya 2, (1966), 150
Chem.Abstracts 64, (1966), 17033a
- 32) A.N.Frumkin D.I.Leikis J.Elektrochem.Soc. 107, (1960), 461
Doklady Akad.Nauk SSR 135, (1960) 1429
- 33) L.Ramaley, C.G.Enke J.Electrochem.Soc.112, (1965), 943
- 34) A.N.Frumkin Z.Elektrochem.59, (1955), 807
- 35) J.M.Kolotyrkin Trans.Far.Soc.55, (1959), 455
- 36) H.Eyring, K.J.Laidler, S.Glasstone The Theory of Rate Processes New York-London, 1941
- 37) H.Gerischer, W.Wahl Z.Elektrochem.59, (1955), 1049
- 38) J.N.Agar Disc.Far.Soc.1, (1947), 81
- 39) K.Gossner, Ch.Löffler Z.phys.Chem. NF 37, (1963), 115
- 40) A.Couper, D.D.Eley, M.J.Hulatt, D.R.Rossington Bull.Soc.Chim.Belg.67, (1958), 343
- 41) G.Herzberg "Spectra of Diatomic Molecules" New York, 1950
- 42) D.J.G.Ives J.Canad.Chem.37, (1959), 213
- 43) J.O'M.Bockris, A.M.Azzam Trans.Far.Soc. 48, (1952), 145
- 44) J.O'M.Bockris, I.A. Ammar, A.K.M.S.Huq J.phys.Chem. 61, (1957), 879
- 45) K.Goßner, P.Hodum Veröffentlichung in Vorbereitung
- 46) A.A.Antoniou, F.E.W. Wetmore J.Canad.Chem. 37, (1959), 222
- 47) B.Kabanow Acta physicochim.USSR 5, (1946), 193
- 48) M.Kobel, P.Caplan, M.Eisemann Trans.Amer.Electrochem.Soc.43, (1923), 55

Lebenslauf

Am 6. März 1938 wurde ich, Berthold Christoph Florian Mansfeld, als Sohn des Diplom-Volkswirtes Dr. Hans-Ulrich Mansfeld und seiner Ehefrau Dr. phil. Adelheid, geborene Gaertner, in Leipzig geboren.

Von 1944 bis 1947 besuchte ich die Volksschule in Coburg, von 1948 bis 1950 das "Gymnasium Casimirianum" in der gleichen Stadt, von 1950 bis 1952 das Gymnasium in Tegernsee und von 1952 bis 1954 das Realgymnasium in Bad Homburg v.d.H. Als meine Eltern 1954 aus beruflichen Gründen nach Kairo, Ägypten, zogen, trat ich in das "Englische Institut" in Heidelberg als interner Schüler ein. An dieser Schule bestand ich 1957 das Abitur.

Im Sommersemester 1957 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München mit dem Studium der Physik. Im Februar 1960 bestand ich das Vordiplom-Examen und im November 1964 die Diplom-Prüfung in Physik. Die hier vorliegende Doktorarbeit wurde am Institut von Professor Dr. G.-M. Schwab unter der Leitung von Privatdozent Dr. K. Goßner ausgeführt.

1963 heiratete ich Maria Roeder aus Heidelberg, 1964 kam unsere Tochter Marion Michaela zur Welt.

